

**Titre:** Mise en forme et caractérisation des mélanges  
**Title:** polylactide/copolymère éther-amide

**Auteur:** Thibault Jauzein  
**Author:**

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Jauzein, T. (2016). Mise en forme et caractérisation des mélanges  
**Citation:** polylactide/copolymère éther-amide [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2168/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:**  
**PolyPublie URL:** <https://publications.polymtl.ca/2168/>

**Directeurs de recherche:** Marie-Claude Heuzey, & Michel Huneault  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION  
DES MÉLANGES POLYLACTIDE/COPOLYMÈRE ÉTHER-AMIDE

THIBAUT JAUZEIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DES MÉLANGES  
POLYLACTIDE/COPOLYMÈRE ÉTHER-AMIDE

présenté par : JAUZEIN Thibault

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., président

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph. D., membre et directrice de recherche

M. HUNEAULT Michel, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. AJJI Abdellah, Ph. D., membre

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier mon directeur et mon co-directeur de recherche, j'ai nommé les professeurs Marie-Claude Heuzey et Michel Huneault. Leurs forces de suggestion et leurs pédagogies m'ont permis de mener à bien ce projet. Ce fut un réel plaisir de travailler sous la direction de professeurs aussi expérimentés. Vous avez su maintenir une ambiance de travail des plus agréables tout en pointant les problèmes aux moments opportuns. Je ne pourrais pas vous remercier assez pour toutes les heures de corrections et tous les efforts que vous avez faits pour améliorer l'article et ce mémoire.

J'aimerais aussi exprimer toute ma gratitude à l'équipe du professeur Pierre Carreau et du professeur Marie-Claude Heuzey pour leur convivialité et leur bonne humeur même dans les moments difficiles. Un grand merci à Helia Sojoudiasli, Amir Saffar, et Ricardo-Alfonso Villanueva-Vazquez pour leur soutien technique tout au long du projet et à Gille Lenfant pour toutes ses propositions qui ont plus d'une fois amené le projet de l'avant.

D'autre part, j'aimerais exprimer mes sincères remerciements à l'équipe du professeur Michel Huneault et notamment Thomas Mazerolles et Shant Shahbikian pour l'aide et les suggestions qu'ils m'ont fournies lors de mes déplacements à Sherbrooke.

Malheureusement, la liste serait trop longue pour remercier tous mes amis de Montréal et d'ailleurs. Grâce à vous, chaque jour me réservait son lot de surprise et de moments inattendus. Ce fut un immense plaisir de découvrir la culture québécoise avec vous. J'aimerais adresser un merci très spécial à Wendell Raphael, Jean-Christophe St-Charles, Fabrice Tanguay-Rioux et Ines Duval pour leur soutien moral, leur joie de vivre et leurs grandes connaissances générales qui ont maintes fois rendu les soirées trivia passionnantes. Tous les moments que nous avons passés ensemble pendant ces deux dernières années resteront pour moi des souvenirs inoubliables.

J'aimerais enfin partager tout l'amour que je porte à ma famille. Le peu de temps passé avec vous a été un condensé de rire, de joie et d'émotions. Je remercie tout particulièrement mes parents et mon frère qui sont venus passer quelques jours loin de chez eux pour me voir.

## RÉSUMÉ

Les polymères bio-sourcés ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de remplacer les matériaux plastiques provenant du pétrole. Parmi les matériaux bio-sourcés, le polylactide (PLA) est maintenant commercialisé pour des applications de thermoformages et d'emballages par extrusion soufflage. Sa transparence, son haut module d'Young, sa contrainte de traction maximale élevée et son coût relativement faible ont fait de ce polymère une solution commerciale viable. Toutefois, sa faible résistance aux chocs et aux hautes températures a limité son utilisation dans de nombreuses applications industrielles.

L'étude ici menée s'intéresse à l'amélioration de la résistance en impact d'un grade de polylactide et tout particulièrement au lien entre la cristallinité des mélanges à base de PLA et leurs propriétés mécaniques. La résistance aux chocs du PLA a été augmentée par l'ajout d'un modifiant choc : un copolymère linéaire aléatoire d'éther-amide (PEBAX 3533<sup>TM</sup>). Un copolymère linéaire aléatoire d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle (LOTADER AX8900<sup>TM</sup>) a aussi été utilisé pour compatibiliser le modifiant choc avec la matrice de PLA. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques des mélanges trempés et recuits ont été analysées ainsi que leurs morphologies.

D'un point de vue rhéologique, les mélanges ont été testés en cisaillement oscillatoire pour déterminer si les additifs utilisés pouvaient augmenter les propriétés à l'état fondu du PLA et améliorer sa résistance thermique. Des tests par DMA ont été effectués sur le PLA et les mélanges pour estimer leur tenue mécanique vis-à-vis de la température. La résistance au test impact Izod et les propriétés de traction ont été mesurées selon les standards ASTM. Une dispersion micrométrique du modifiant choc a été obtenue en présence du compatibilisant. Une estimation de la taille des cristaux de PLA par microscopie optique polarisée a été réalisée. Une augmentation significative de la ténacité des mélanges a été mesurée avec seulement 10 % en poids d'additifs. Les échantillons recuits ont montré les meilleures propriétés en impact avec une résistance atteignant 68 kJ/m<sup>2</sup>, soit 20 fois celle du PLA.

## ABSTRACT

Biobased polymers have been widely studied as substitutes for petroleum-based materials. Among these polymers, polylactide (PLA) has gained commercial acceptance in thermoformed and blow molded packaging applications because of its transparency, high tensile modulus and strength, and its cost competitiveness. However, the low impact strength of PLA and its poor temperature resistance have prevented its widespread use in many industrial applications.

The present study focuses on the improvement of impact properties and particularly on the interaction between crystallinity development and mechanical properties of PLA-based blends. The PLA was toughened by the addition of a random linear ether-amide copolymer (Pebax 3533<sup>TM</sup>) that acted as an impact modifier. A random copolymer of ethylene, methyl-methacrylate and glycidyl-methacrylate (Lotader AX8900<sup>TM</sup>) was also used to reactively compatibilize the ether-amide copolymer with the PLA matrix. The rheological, mechanical and thermal properties of quenched and annealed blends and their morphology were investigated.

In terms of melt rheology, the blends were investigated in oscillatory shear to determine if the impact modifiers could increase the melt strength of the material and its thermal stability. The Izod impact resistance and tensile properties were measured using standard testing protocols. The thermal resistance of the annealed blends was examined using dynamic mechanical analysis. A micron-size dispersion of the impact modifier was achieved in the presence of the reactive compatibilizer. Besides, the morphology of the crystals was analyzed using a polarized optical microscope. Significantly improved impact strength was found with as low as 10 wt% additives. Annealed samples showed the highest impact strength with values attaining 68 kJ/m<sup>2</sup>, 20 times the one of PLA.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XII
LISTE DES ANNEXES.....	XIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE.....	1
CHAPITRE 2 OBJECTIF ET ORGANISATION DU MÉMOIRE.....	13
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : CRYSTALLINITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE/ETHER-AMIDE COPOLYMERS BLENDS .....	15
3.1 Abstract .....	15
3.2 Introduction .....	16
3.3 Materials & Methods.....	19
3.3.1 Materials.....	19
3.3.2 Mixing and processing .....	19
Sample preparation.....	19
Tensile properties .....	21
Impact resistance .....	21
Rheology .....	21
Morphological observations.....	21
Polarized optical microscopy during isothermal crystallization .....	22

3.4	Results .....	22
3.4.1	Thermal Analysis .....	22
3.4.2	Morphology .....	24
3.4.3	Rheology .....	25
3.4.4	Isothermal Crystallisation .....	28
3.4.5	Mechanical properties .....	30
3.5	Conclusion.....	35
CHAPITRE 4	DÉGRADATION DU PLA ET DES MÉLANGES LORS DE LA MISE EN FORME .....	37
4.1	Méthode Expérimentale .....	37
4.2	Analyse des Résultats et Discussion .....	37
CHAPITRE 5	ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE.....	45
5.1	Méthode Expérimentale .....	45
5.2	Analyse des Résultats et Discussion .....	45
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE .....	49
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATION.....	50
BIBLIOGRAPHIE	.....	52
ANNEXES	.....	56



## LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1 : Thermal transition temperature during first heating scan on neat PLA and the 15 wt % blends. $T_g$ : glass transition temperature. $T_{cc}$ : cold crystallization temperature. $T_m$ : melting temperature.....	24
Table 3.2 : Tensile properties and respective crystallinity of neat PLA and the 15 wt % blends. $\chi_c$ : crystallinity, E: Young's Modulus, $\sigma_m$ : tensile strength and $\varepsilon_b$ : elongation at break. ....	31
Tableau 4.1 : Ratios de l'intensité des pics avec celle du pic des alcanes à $2917\text{ cm}^{-1}$ avant et après que les matériaux se soient dégradés dans le rhéomètre pendant 2 à 4h, à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , une fréquence de $0.1\text{ Hz}$ et une déformation de $5\%$ . ....	44
Tableau 5.1 : Modules élastiques des échantillons trempés et recuits. ....	47
Tableau B.1 : Intensités des pics avant et après que les matériaux se soient dégradés dans le rhéomètre pendant 2 à 4h, à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , une fréquence de $0.1\text{ Hz}$ et une déformation de $5\%$ . La première colonne de ce tableau correspond au matériau étudié, la deuxième au temps que celui-ci a passé dans le rhéomètre et les cinq autres colonnes correspondent aux cinq différents pics d'intérêt. La liaison correspondant aux pics en question est indiquée en gras dans la première ligne du tableau. ....	59

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Réaction de propagation du PLA par ouverture de cycle du D ou du L-lactide. [6] ....	2
Figure 1.2 : image MEB du (a) PBT, et des mélanges de PBT avec 20 % massique de polyoléfines élastomère et (b) 0, (c) 0.5, et (d) 5 % de compatibilisant. [15] .....	6
Figure 1.3 : Évolution de la ténacité de mélange PLA-PCL en fonction de la quantité de PCL dans le mélange et de sa cristallinité. [18] .....	7
Figure 1.4 : Exemple de morphologie pour des élastomères thermoplastiques. [23] .....	9
Figure 1.5 : Schéma d'un réseau des particules de caoutchouc reliées par les ligaments cristallins de la matrice. [28].....	11
Figure 1.6 : Réaction du compatibilisant avec la chaîne de PLA. [12] .....	12
Figure 3.1 : DSC heating scans of neat PLA and the blends containing 15 wt % copolymers that were either quenched or annealed at 70 °C for 3h. ....	23
Figure 3.2 : SEM images of cryo-fractured (a) non-compatible 15 wt % blend, (b) compatibilized 15 wt % blend, and microtomed (c) non-compatible 15 wt % blend, (d) compatibilized 15 wt % blend etched with formic acid for 6 h. Shown on the bottom right of the figure, a 20 µm scale bar. ....	25
Figure 3.3 : Complex viscosity (A) and storage modulus (B) as a function of angular frequency at 190 °C and a 5 % deformation. Green: PLA, Black: EAC, Purple: E/MA/GMA, Blue: non compatibilized 15 wt % blend and Red: compatibilized 15 wt % blend.....	26
Figure 3.4 : Isothermal crystallization at 140 °C of neat PLA (a and b), non-compatible 5 wt % blend (c and d), and compatibilized 5 wt % blend (e and f). A 100 µm scale bar is displayed on the upper left of image e. ....	29
Figure 3.5 : Typical stress-strain curves of quenched (dashed and dotted curves) and annealed (continuous curves) of PLA, non-compatible and compatibilized 15 wt % blends. ....	30
Figure 3.6 : Impact strength of notched neat PLA and the 15 wt % blends at room temperature for different crystallinities. Light blue: PLA, blue: non-compatible blend and navy blue: compatibilized blend. ....	33

Figure 3.7: SEM images of annealed Izod impact samples. (a) non-compatible and (b) compatibilized 15 wt % blends. Shown at the bottom right of the figure, a 50  $\mu\text{m}$  scale bar.

.....34

Figure 3.8 : Impact strength of quenched and annealed for 3 h notched compatibilized PLA-EAC samples at room temperature, where different amounts of additives are reported on the horizontal axis. Light blue: 5 wt %, blue: 10 wt % and navy blue: 15 wt % .....35

Figure 4.1 : Balayage temporel à 200 °C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5 % du module élastique du PLA (rond vert), de l'EAC (carré noir), de l'E/MA/GMA (carré jaune), et des mélanges PLA-EAC-15 (losange bleu), PLA-E/MA/GMA-15 (losange violet) et PLA-EAC-E/MA/GMA-15 (triangle rouge).....38

Figure 4.2 : Balayage temporel à 200°C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5% de la viscosité du PLA (rond vert), de l'EAC (carré noir), de l'E/MA/GMA (carré jaune), et des mélanges PLA-EAC-15 (losange bleu), PLA-E/MA/GMA-15 (losange violet) et PLA-EAC-E/MA/GMA-15 (triangle rouge). .....39

Figure 4.3 : Scan FTIR du PLA et du modifiant choc entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les flèches pointent sur les pics qui correspondent aux liaisons écrites en rouge. ....41

Figure 5.1 : Évolution relative du module élastique divisé par le module initial à 30°C en fonction de la température. Les traits pleins représentent les échantillons trempés, alors que les traits pointillés représentent les échantillons après 3h de recuit. ....46

Figure 5.2 : Évolution de la tangente delta du PLA et des mélanges à 15% massique en fonction de la température. Les traits pleins représentent les échantillons trempés, alors que les traits pointillés représentent les échantillons après 3h de recuit. ....48

Figure A.1 : Images polarisées d'un échantillon de PLA pur après (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 10, (e) 12 et (f) 14 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100  $\mu\text{m}$ . .....56

Figure A.2 : Images polarisées d'un échantillon du mélange non compatibilisé à 5 % massique d'additifs après (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 6, (e) 7 et (f) 8 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100  $\mu\text{m}$ . .....57

Figure A.3 : Images polarisées d'un échantillon du mélange compatibilisé à 5 % massique d'additifs après (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 9 et (f) 12 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100 $\mu\text{m}$ . .....	58
Figure B.1 : Scan FTIR du copolymère éther-amide pur avant et après avoir résidé pendant 4 h dans le rhéomètre à 200 °C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5 %. .....	60
Figure B.2 : Scan FTIR du PLA pur avant et après avoir résidé pendant 2h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%. .....	61
Figure B.3 : Scan FTIR du mélange non-compabilisé à 15 % en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%. .....	62
Figure B.4 : Scan FTIR du mélange compatibilisé à 15 % en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%. ..	63
Figure B.5 : Scan FTIR du mélange PLA-compabilisant à 15% en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%. .....	64
Figure B.6 : Scan FTIR du compatibilisant avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%. .....	65

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
MEB	Microscope Électronique à Balayage (ou SEM en anglais)
PCL	Poly- $\epsilon$ -CaproLactone
PP	PolyPropylène
PEG	Poly Éthylène Glycol
TPS	Polymère d'amidon thermoplastique (Termoplastic Starch Polymer en anglais)
PLA	PolyLActide
EAC	Copolymère d'Éther-Amide
E/MA/GMA	Copolymère d'Éthylène, d'Acrylate de Méthyle et de MéthAcrylate de Glycidyle (compatibilisant)
PLA-EAC-X	Mélange de polylactique avec X % en masse de copolymère d'éther-amide (mélange non compatibilisé)
PLA-EAC- E/MA/GMA-X	Même mélange que le PLA-EAC-X où 15 % en masse d'EAC a été substitué par le copolymère d'E/MA/GMA (mélange compatibilisé)
PLA-compatibilisant	Mélange de PLA avec le copolymère d'E/MA/GMA
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
Tg	Température de transition vitreuse
Tm	Température de fusion

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe A – Images complémentaires de cristallisation isotherme.....	56
Annexe B – Spectre FTIR des échantillons avant et après dégradation.....	59

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE

Dans le cadre actuel où les causes environnementales et écologiques sont devenues des préoccupations majeures, les polymères bio-sourcés ont fait l'objet de nombreuses études. Le principal objectif de ceux-ci est de remplacer les matériaux plastiques dérivant du pétrole ou, du moins, de diversifier les sources de matières plastiques disponibles. De plus, après une étape de biodégradation, ces matériaux seront potentiellement recyclés en matériaux de base [1]. Cela leur donne un avantage certain d'un point de vue environnemental. Il existe un certain nombre de définitions et de normes associées au domaine des bioplastiques. Ainsi, un matériau sera dit bio-sourcé si, et seulement si, il contient des atomes de carbone provenant de sources « contemporaines ». La présence de tels atomes peut être vérifiée par une datation au carbone 14, les atomes de carbone 14 étant absents dans les sources fossiles. Le matériau sera dit biodégradable si, et seulement si, sa dégradation résulte de l'action de microorganismes. En revanche, il sera compostable si il répond à la norme ASTM D6400 qui impose, entre autre, que 90% du matériau soit dégradé après 6 mois et que les résidus de cette dégradation ne soient pas toxiques.

Parmi les matériaux bio-sourcés, le polylactide (PLA) est maintenant commercialisé pour des applications médicales et industrielles telles que les tissus artificiels, le thermoformage et l'emballage par extrusion soufflage. Sa biocompatibilité, sa transparence, son haut module d'Young, sa contrainte de traction maximale élevée et son coût relativement faible ont fait de ce polymère une solution commerciale viable. Toutefois, sa faible résistance aux chocs et aux hautes températures ont limité son utilisation dans de nombreuses applications industrielles telles que le domaine automobile et les revêtements à hautes performances [2, 3].

Le PLA est un polymère formé à partir des sucres provenant de sources végétales comme le blé, le maïs ou encore le riz. Un bain de fermentation est utilisé pour produire l'acide lactique qui peut ensuite être converti en lactide. Aujourd'hui, la production de PLA se fait principalement par ouverture de cycle du lactide à l'aide de catalyseurs métalliques tels que l'étain, l'aluminium ou encore le titane [4]. La production de PLA avec des indices de pureté optique élevés et des poids moléculaires contrôlés a été rendue possible par ce procédé. Il existe trois isomères du lactide communément appelé L-lactide, D-lactide et meso-lactide. Ceux-ci sont représentés sur la figure 1.1. La quantité de chacun de ces composés détermine la pureté optique du matériau. Si

une onde électromagnétique est projetée sur un composé optiquement actif, la polarisation de cette onde change. Deux énantiomères changent la polarisation de l'onde dans des directions contraires. Ainsi une solution racémique contenant 50 % molaire de chaque énantiomère n'est pas optiquement actif. Dans ces conditions, la polarisation de l'onde ne change pas après que celle-ci ait traversé la solution. Une mesure de l'angle entre la polarisation initiale de l'onde et celle à la sortie de la solution permet donc de quantifier la proportion relative de chaque énantiomère. La pureté optique est un paramètre très important car il contrôle la cristallinité du matériau. Plus celui-ci est proche de 1, c'est à dire plus le pourcentage molaire d'un énantiomère est proche de 100 %, et plus la cristallinité du polymère pourra atteindre des valeurs élevées. Dans le travail de Tsuji et al. [5], aucun cristal n'a été observé pour des puretés optiques inférieures à 30%. De plus, la morphologie des cristaux au sein du matériau est aussi affectée par l'indice optique. Lorsque la pureté optique est inférieure à 1, les cristaux sont constitués majoritairement d'un énantiomère avec de plus petits cristaux de l'autre énantiomère.

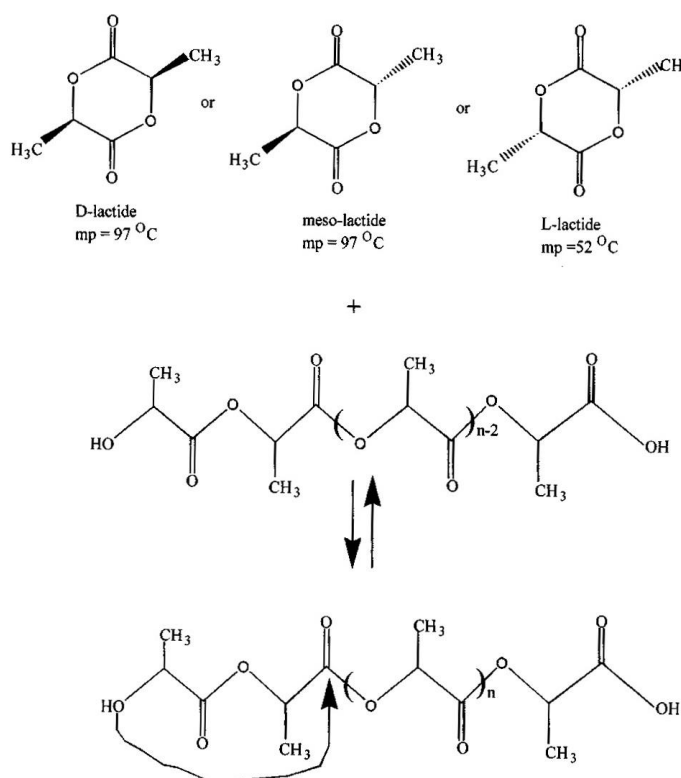


Figure 1.1 : Réaction de propagation du PLA par ouverture de cycle du D ou du L-lactide. [6]

Afin de pouvoir améliorer les propriétés mécaniques du PLA, il est donc intéressant de prendre une résine qui, par sa nature, favorise la formation de cristaux. Pour ce faire, les chaînes de



polymère doivent être produites uniquement à partir du L-lactide ou uniquement à partir du D-lactide comme indiqué précédemment. De telles chaînes sont dites isotactiques. Cet adjectif signifie que les substituants le long de la chaîne principale du polymère ne sont présents que d'un côté de celle-ci. Une telle organisation spatiale favorise les interactions entre les chaînes et donc la formation de cristaux. Les PLA très cristallins ont toujours montré des propriétés de traction, de flexion, de résistance aux chocs et à la température supérieures à leurs homologues amorphes [6, 7].

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont principalement caractérisées par le module d'Young, la contrainte maximale supportée par le matériau, l'élongation à la rupture et la résistance aux chocs. D'une part, les propriétés de traction sont évaluées grâce à une courbe contrainte-déformation obtenue après un test de traction. La déformation du matériau correspond à l'allongement que celui-ci a subi, divisé par sa longueur initiale. La contrainte correspond à la force qui est appliquée au matériau, divisée par sa section. De manière générale, les matériaux présentent tout d'abord un comportement élastique qui est parfois suivi par un comportement plastique. Dans la zone élastique, la contrainte est proportionnelle à la déformation. La pente de cette droite correspond au module d'Young du matériau. Dans cette zone, quelle que soit la déformation du matériau, une fois que la contrainte est relâchée, le matériau retourne à son état initial, et la déformation du matériau est réversible. La zone plastique est souvent caractérisée par une contrainte constante. Contrairement à la déformation élastique, la déformation plastique est irréversible. La courbe contrainte-déformation nous donne donc le module d'Young, la contrainte maximale supportée par le matériau et son élongation lorsque celui-ci se brise. D'autre part, la résistance aux chocs est évaluée par un test d'impact. Un marteau vient percuter et briser le matériau. La résistance aux chocs est alors définie par l'énergie nécessaire à la rupture du matériau, divisée par sa section.

Si la cristallinité du PLA peut aider à augmenter ses propriétés mécaniques et thermiques, elle ne permet pas, à elle seule, d'atteindre les caractéristiques demandées pour les applications industrielles de haute performance. Sa faible résistance aux chocs reste toujours un frein à son utilisation dans des applications plus techniques. L'utilisation de modifiants chocs a donc été la voie la plus répandue pour améliorer la ténacité des matériaux PLA [8, 9]. Les composés les plus communs pour améliorer la résistance en impact des matériaux fragiles sont les polyoléfines. Ils bénéficient d'une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en deçà de la température ambiante.

Tous les polymères exhibent ce type de transition. À partir d'une certaine température, les polymères passent d'un état vitreux où les chaînes sont figées dans l'espace à un état caoutchoutique où les chaînes peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres. À température ambiante, les polyoléfines sont donc dans un état caoutchoutique. Elles sont ductiles et potentiellement capables de se déformer sous la contrainte. Lors d'un choc, ces composés peuvent donc absorber de l'énergie en se déformant et rendre le matériau plus tenace. Beaucoup de matrices ont été modifiées dans le but d'améliorer leurs propriétés en impact [10]. L'exemple le plus connu de mélange avec une matrice rigide et une polyoléfine est le HIPS (High Impact PolyStyrene) qui est un mélange polystyrène/polybutadiène. Le polystyrène est un matériau très rigide et très fragile. Sa résistance aux chocs est drastiquement augmentée par l'ajout du caoutchouc polybutadiène. Depuis les années 60, ce mélange est utilisé dans de nombreuses applications industrielles où les propriétés du polystyrène ne sont pas suffisantes, comme par exemple des revêtements où des contenants. Il est caractérisé par un module d'Young supérieur à 2.5 GPa et une résistance en impact supérieure à 30 kJ/m<sup>2</sup>. Ces propriétés servent d'objectif à ce projet. Si un mélange à base de PLA présente ces caractéristiques, il pourra être utilisé dans de nombreuses applications pour lesquelles les propriétés actuelles du PLA seul sont insuffisantes.

Le modifiant choc est généralement présent sous forme d'une dispersion plus ou moins fine et homogène au sein de la matrice. Toutefois, il ne suffit pas d'ajouter un caoutchouc avec une matrice rigide pour obtenir des matériaux performants. Une augmentation significative des propriétés d'impact n'est obtenue que si le caoutchouc est bien dispersé dans la matrice. Il est donc parfois nécessaire de compatibiliser les deux phases. Pour ce faire, des composés migrants à l'interface pour réduire la tension de surface entre la matrice et l'additif doivent être utilisés. L'archétype d'un compatibilisant est un polymère dibloc constitué des deux polymères à compatibiliser. Par exemple, un compatibilisant possible du HIPS est donc un copolymère dibloc de polystyrène et de polybutadiène. Ce copolymère sera thermodynamiquement stable à l'interface. Son bloc de polystyrène ira s'enchevêtrer avec la matrice car ils ont la même nature chimique. Pour la même raison, le bloc de polybutadiène migrera vers la phase minoritaire. Tout se passe comme si les deux phases immiscibles étaient maintenant liées par un lien covalent, ce qui accroît leur affinité et réduit la tension de surface. Dans ces conditions, la rupture des gouttelettes de la phase minoritaire est plus aisée lors de la mise en forme du matériau et le phénomène de coalescence est restreint. Ce dernier correspond à la réunion de deux gouttelettes

distinctes lorsque celles-ci sont mises en contact. Il est favorisé par une tension de surface élevée car lorsque deux gouttelettes d'additifs fusionnent, elles réduisent la surface qui sépare la matrice de la phase minoritaire. Ainsi, avoir une tension de surface faible est indispensable à l'obtention de fines morphologies.

Les meilleurs compatibilisants sont, en général, ceux qui réagissent avec la matrice. L'ajout d'une fonction réactive permet de s'assurer que le compatibilisant aura une bonne affinité avec la matrice. Dans les travaux de Yang [11], la ténacité des mélanges de poly butyle-téréphtalate (PBT) avec des polyoléfines n'a été augmentée que par la présence d'un compatibilisant. La résistance aux chocs des mélanges compatibilisés était 10 fois plus élevée que celle de la matrice seule. Néanmoins, la contrainte maximale en traction du PBT a été presque divisée par deux après l'ajout des additifs. La figure 1.2 représente les images recueillies au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons précédents. Il est clair que le compatibilisant a réduit la taille des inclusions et donc augmenté l'affinité entre les deux phases. La morphologie plus fine et plus homogène obtenue est à l'origine de l'augmentation des propriétés d'impact du PBT. Dans la même optique, Xu et al. [12] ont compatibilisé du PLA et du polypropylène (PP), ce qui a permis de réduire la taille des inclusions de 6.5 à 0.9  $\mu\text{m}$ . Avec 15% massique d'additifs, l'élongation à la rupture des mélanges n'a été significativement améliorée qu'en présence du compatibilisant, ce qui suggère une augmentation de sa ténacité. Dans ce cas aussi, le module de traction a diminué de 2.2 à 1.6 GPa et la contrainte maximale de 78 à 50 MPa. Su et al. [13] ont utilisé du poly(1-décène) greffé avec du méthacrylate de glycidyle mélangé à du PLA. Ils ont augmenté la ténacité du PLA de 4 à 30  $\text{kJ/m}^2$  avec 15% massique d'additifs mais, ce faisant, la contrainte maximale de traction et le module de flexion ont été divisés par deux. La diminution des propriétés de traction est un problème récurrent dans le processus d'amélioration de la ténacité des matériaux. Dans l'idéal, les mélanges devraient démontrer des propriétés de traction inchangées ou être faiblement affectés par l'ajout de modifiants chocs tout en possédant des ténacités supérieures à la matrice seule.

Afin que les hautes propriétés de traction de la matrice soient conservées, le modifiant choc et la matrice doivent être immiscibles, sinon, il s'agit d'une plastification. Piorkoska et al. [14] ont par exemple mélangé du PLA avec du polypropylène glycol (PPG). Le PLA est dans une certaine mesure miscible avec ce composé. La  $T_g$  du PLA change et est décalée vers celle de l'additif, c'est-à-dire qu'elle diminue car le PPG possède une  $T_g$  très inférieure à celle du PLA. Le

matériau devient plus ductile et les propriétés de traction sont largement diminuées. Martin et Avérous [15] ont aussi plastifié du PLA avec du polyéthylène glycol (PEG) et des polymères d'amidon thermoplastiques (TPS). La plus nette plastification a été obtenue avec du PEG plutôt que du TPS. Là encore, la  $T_g$  du PLA a été diminuée. Les mélanges avec 20 % en masse de PEG possédaient des  $T_g$  inférieures à 30 °C. De plus, des réductions du module d'Young du PLA entre 48 et 53 % ont été enregistrées pour ces échantillons. Il serait donc intéressant de ne pas diminuer d'autant les propriétés de traction du PLA lorsque celui-ci est renforcé par des modifiants chocs. Malheureusement, c'est souvent le cas quand des polyoléfinés sont utilisées.

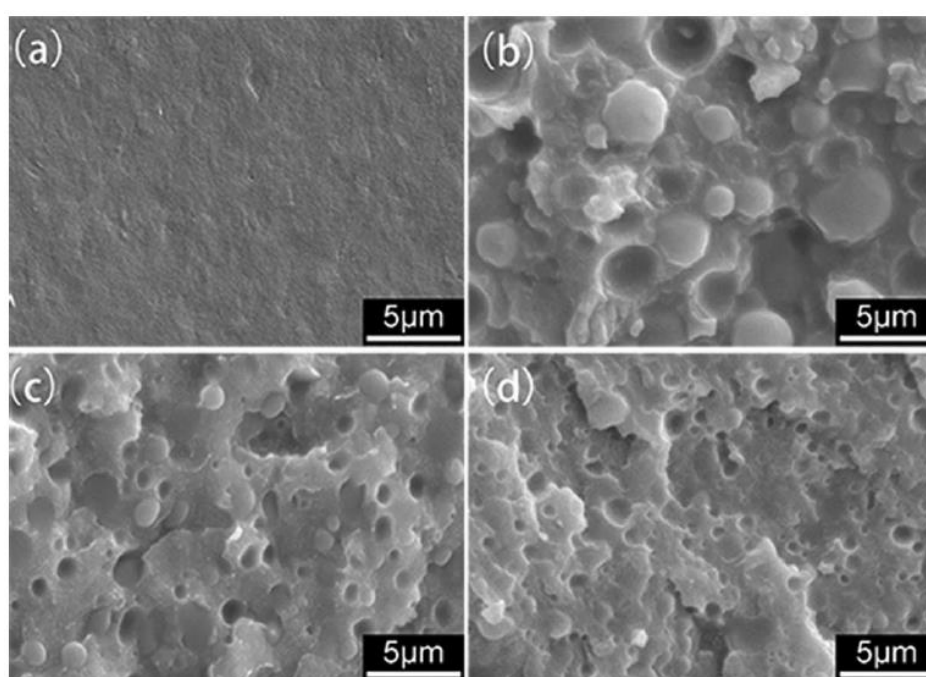


Figure 1.2 : image MEB du (a) PBT, et des mélanges de PBT avec 20 % massique de polyoléfinés élastomère et (b) 0, (c) 0.5, et (d) 5 % de compatibilisant. [15]

Une autre solution pour améliorer la ténacité des matériaux est d'utiliser directement des copolymères, ce qui réduit le nombre de composés à utiliser car l'additif est directement compatibilisé avec la matrice et assure une bonne adhésion. Cette méthode est toutefois coûteuse car elle requiert des copolymères qui sont des produits onéreux par rapport à de simples polyoléfinés. À titre indicatif, un polyéthylène coûte environ 1 \$US le kilogramme. Le prix du copolymère majoritairement utilisé dans cette étude est de 15 à 20 \$US le kilogramme. Néanmoins si, de cette façon, la quantité d'additifs peut être réduite, le produit final peut rester

compétitif. Si le côté financier est important il faut aussi garder à l'esprit qu'un faible taux d'additifs implique que le matériau est constitué presque uniquement de PLA. Il contient donc majoritairement des matériaux bio-sourcés. En employant un copolymère d'éthylène acrylate, Afrifah et al. [16] ont pu directement renforcer le PLA. Certains de leurs échantillons contenant 15% massique de copolymère avaient des résistances en impact quatre fois supérieures à celle de la matrice.

Parmi les modifiants chocs utilisés aujourd'hui, le poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL) est aussi très répandu. Il peut être acheté au prix de 10 à 20 \$US le kilogramme. Le fait que ce composé soit biodégradable et qu'il possède une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) faible a permis la production de matériaux à base de PLA de haute ténacité totalement biodégradable. Odent et al. [17] et Bai et al. [18] ont utilisé respectivement un polymère d' $\epsilon$ -caprolactone et un copolymère de PLA-PCL pour améliorer la résistance aux chocs du PLA de 3 à 30 kJ/m<sup>2</sup> avec respectivement 10 et 20% en poids d'additifs pour les échantillons les plus cristallins. La figure 1.3 tirée des travaux de Bai et al. montre que plus la matrice des mélanges PLA-PCL est cristalline, plus sa ténacité augmente. De faibles réductions sur les propriétés en traction ont été observées dans le cas du copolymère. Le module d'Young, par exemple, a seulement diminué de 1.86 GPa à 1.68 GPa. C'est un point très positif pour ces composés. En revanche, ces matériaux sont déjà très cristallins et leurs propriétés ne pourront pas être améliorées davantage.

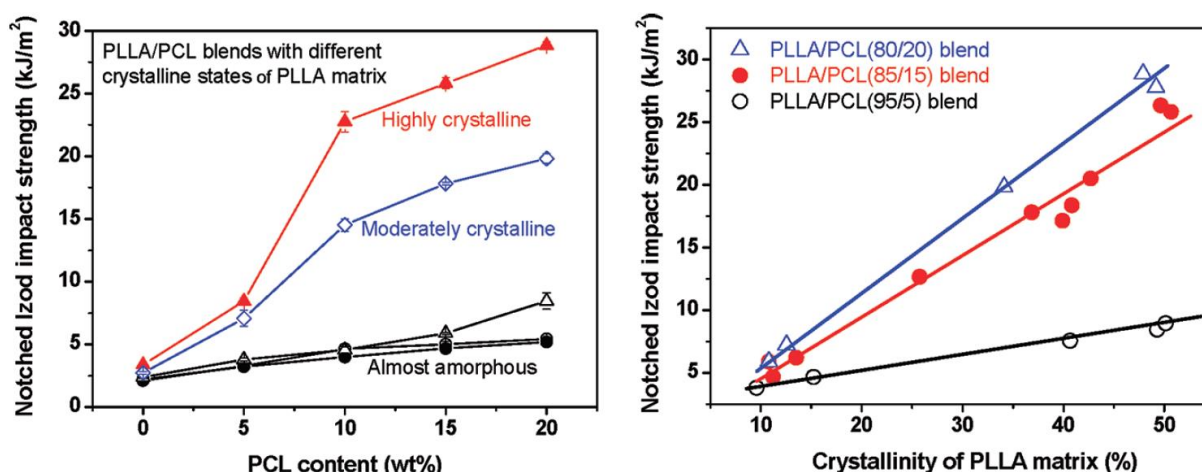


Figure 1.3 : Évolution de la ténacité de mélange PLA-PCL en fonction de la quantité de PCL dans le mélange et de sa cristallinité. [18]

Il existe un dernier type de modifiant choc assez commun qui correspond aux copolymères

d'éther-amide (EAC). Suttiruengwong et al. [19] ont obtenu des échantillons de PLA de haute ténacité avec 10% massique d'additifs. Han et al. [20] ont publié des résultats intéressants où les échantillons contenant 20 % en poids d'additifs ont atteint 40 kJ/m<sup>2</sup> en conservant des propriétés de traction élevées. En comparaison, la résistance aux chocs de la matrice était inférieure à 5 kJ/m<sup>2</sup>. Ils ont noté une diminution du module et de la contrainte maximale respectivement de 1.2 GPa à 1.0 GPa et de 60 MPa à 42 MPa. En utilisant un compatibilisant en plus, Zhang et al. [21] ont multiplié par 20 la ténacité du PLA à 30% massique d'additifs et fait diminuer le module de traction de seulement 32%. Dans tous ces travaux, l'effet de la cristallinité n'a pas été étudié. Il serait donc théoriquement possible d'améliorer encore la ténacité du PLA voire de réduire la quantité d'additifs utilisée en développant la phase cristalline de ces mélanges.

Les copolymères éther-amide semblent donc être les parfaits candidats pour améliorer les propriétés d'impact du PLA. Ils peuvent augmenter sa ténacité pour de faibles quantités d'additifs de l'ordre de 10% en poids tout en conservant ses propriétés de traction à des niveaux élevés. C'est pourquoi l'étude ici présente se focalise sur l'influence de la cristallinité de mélange PLA-EAC sur leurs propriétés mécaniques. De telles propriétés peuvent être attribuées à la structure particulière de ces copolymères. Ils font partie de la famille des élastomères thermoplastiques. L'addition de monomères aminés dans la chaîne de polyéther entraîne la formation d'un réseau d'inclusions solides de polyamide liées entre elles par du polyéther. Le polyamide ayant une température de fusion élevée, les segments de polyamides de ce copolymère se regroupent pour former des zones cristallines. Comme plusieurs chaînes peuvent participer à la formation d'un cristal, les segments de polyamide réticulent physiquement les chaînes entre elles [22]. Le matériau peut néanmoins être mis en forme à haute température en faisant fondre les cristaux de polyamide. Lebarde et al. [23] ont utilisé un autre élastomère thermoplastique pour améliorer les propriétés du PLA. La figure 1.4 représente la morphologie qu'ils ont proposée. Les segments durs de polyamide se regroupent pour former des inclusions solides qui réticulent les chaînes tandis que les segments mous de polyester relient ces inclusions entre elles. L'addition de réticulation dans la phase minoritaire du mélange pourrait être à l'origine du maintien des propriétés de traction des mélanges PLA-EAC à des niveaux élevés.

D'une façon similaire au PLA seul, augmenter la cristallinité des mélanges de PLA avec des modifiants chocs engendre une amélioration des propriétés d'impact. De manière générale les matrices semi-cristallines donnent de meilleurs résultats [16, 19]. En utilisant le même modifiant

choc, la présence de cristaux peut tripler la ténacité du mélange. Oyama [24] a publié une augmentation significative des propriétés d'impact du PLA après que celui-ci ait subi un recuit. La ténacité des mélanges avec 20% massique d'additifs passa de quelques  $\text{kJ/m}^2$  à plus de 70  $\text{kJ/m}^2$  après recuit. D'autre part, une dépendance linéaire de la résistance aux chocs avec la quantité d'agents de nucléation pour augmenter la cristallinité des mélanges PLA/PCL a déjà été démontrée [17, 18]. L'ajout d'agent de nucléation a permis d'augmenter la résistance aux chocs de ces mélanges de 3  $\text{kJ/m}^2$  à 30  $\text{kJ/m}^2$ . De telles augmentations sont spectaculaires et méritent d'être étudiées en profondeur.

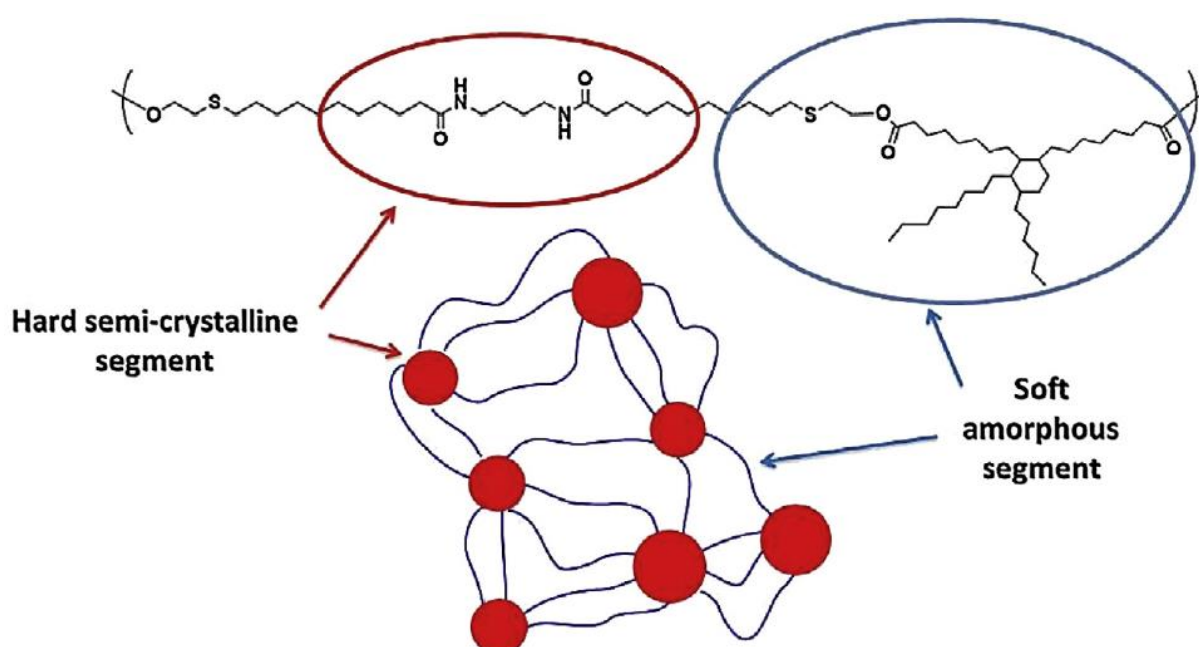


Figure 1.4 : Exemple de morphologie pour des élastomères thermoplastiques. [23]

Il est important de noter que l'utilisation d'agents de nucléation ou un procédé de recuit va donner lieu à différentes morphologies de cristaux. Les agents de nucléation vont augmenter la densité de cristaux lors du refroidissement de pièces qui sont en général moulées par injection [5, 17, 23]. Un recuit à température fixée est très différent dans le sens où la cristallisation se fait à chaud. Dans ce cas, la densité et la taille des cristaux formés dépendent de la température et du temps de recuit [25]. Des températures de recuit basses semblent favoriser des densités de cristaux élevées, tandis que le temps de recuit augmente globalement la cristallinité. Le temps de cristallisation du PLA étant très lent [26], l'ajout d'agents de nucléation est privilégié dans l'industrie par rapport aux procédés de recuit. Les agents de nucléation ont l'avantage de pouvoir

être introduits dans l'extrudeuse en même temps que les autres matériaux. La cristallisation se fait alors dans le moule après injection du mélange. Un procédé de recuit rajoute une étape longue et coûteuse où les matériaux moulés sont mis dans un four pour plusieurs heures. Toutefois, utiliser des temps de recuit à faible température permet de contrôler aisément la cristallinité sans pour autant complexifier la formulation. Néanmoins, il faut noter qu'augmenter la température de recuit peut considérablement réduire le temps de cristallisation et potentiellement permettre certaines applications industrielles.

Plusieurs études sur le lien entre cristallinité et propriétés mécaniques ont déjà été menées. Par exemple, il a été démontré que la présence de sphérulites engendre des déformations plastiques dans les zones amorphes périphériques [27]. Muratoglu et al. [28] ont montré que dans les mélanges polymères les cristaux se créaient autour des inclusions de la phase minoritaire. Les déformations plastiques induites par les cristaux seront donc potentiellement absorbées par les modifiants chocs, ce qui se traduirait par une amélioration de la ténacité du mélange. Dans cette étude, les auteurs font aussi référence au fait que les cristaux pourraient relier deux inclusions distinctes, créant ainsi un réseau où la phase minoritaire est connectée via la partie cristalline de la phase majoritaire. Ce réseau est schématisé sur la figure 1.5. La phase cristalline permettrait de propager les contraintes lors d'un choc, permettant alors à un plus grand nombre de gouttelettes d'additifs d'absorber de l'énergie en se déformant. La propagation des contraintes via la phase cristalline de la matrice est aussi une cause potentielle de la haute ténacité des mélanges cristallins.

Comme énoncé précédemment, la compatibilisation des additifs avec la matrice est souvent indispensable et ce afin d'obtenir des tailles d'inclusions proches du micron. En effet, l'amélioration des propriétés des mélanges ne se fait souvent que pour des inclusions ayant une dimension de cet ordre de grandeur là [20, 23, 29]. Les matériaux fragiles se caractérisent par un mode de fracture qui consiste en la propagation d'une fissure unique au sein du matériau. Les matériaux tenaces, quant à eux, ont deux modes de ruptures bien différents. Le premier est la fibrillation. Elle est due à la création de vides au sein du matériau. Dans le cas des mélanges polymères, ces vides sont souvent occasionnés par une décohésion de la matrice avec la phase minoritaire ou des phénomènes de cavitations. Le second est la rupture plastique. Elle fait suite à une déformation globale du matériau à volume constant. La rupture plastique est le mode de rupture des matériaux les plus tenaces et a déjà été observée pour des mélanges PBT/polyoléfines



compatibilisés ou encore pour des mélanges PLA/PCL [11, 18]. La fibrillation est toutefois un mécanisme d'absorption d'énergie non négligeable qui engendre souvent de bonnes propriétés d'impact [20, 30]. Une approche mathématique de ces phénomènes micromécaniques a été proposée par Bucknall et Paul [31]. Selon leur modèle, l'ajout de modifiants chocs dans des matrices fragiles induira de larges déformations plastiques ou des fibrilles uniquement pour des tailles d'inclusions égales ou inférieures au micron.

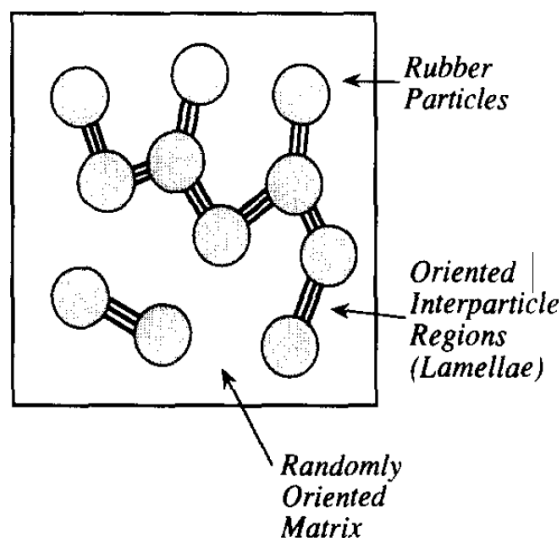


Figure 1.5 : Schéma d'un réseau des particules de caoutchouc reliées par les ligaments cristallins de la matrice. [28]

Afin d'obtenir une telle dispersion dans le mélange PLA/EAC de l'étude ici présente, un copolymère d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle (E/MA/GMA) a été utilisé dans le but de compatibiliser les deux phases. Les fonctions glycidyles de ce composé peuvent réagir avec les bouts de chaînes du PLA [11-13]. La figure 1.6 présente la réaction du compatibilisant avec le PLA. Feng et al. [32] ont étudié la réaction du PLA avec ce compatibilisant. Celle-ci a lieu même sans catalyseur. La dispersion du compatibilisant est très bonne avec des tailles d'inclusions inférieures au micron. Les mélanges à base de PLA avec 15 % massique de compatibilisant possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. La résistance aux chocs de ces mélanges était de 32.4 et de 72.4 kJ/m<sup>2</sup> respectivement pour les mélanges sans et avec catalyseur. Dans leur cas, la ténacité du PLA était de 5 kJ/m<sup>2</sup> environ.

Dans ce mémoire, il est supposé que le compatibilisant réagit en partie avec le PLA. De plus, les segments de polyéthylènes du compatibilisant devraient avoir plus d'affinité avec la phase d'EAC. La matrice sera donc liée chimiquement au compatibilisant qui devrait s'enchevêtrer dans la phase minoritaire. Rahman et al. [33] ont déjà essayé de compatibiliser un EAC avec du polypropylène greffé par un anhydride maléique. Aucun changement n'a été observé sur la morphologie des mélanges, ce qui laisse à penser qu'aucune réaction n'a eu lieu entre l'anhydride maléique et l'EAC. Il est donc peu probable que le compatibilisant réagisse avec l'EAC. Il réagirait préférentiellement le PLA. Avec ce même copolymère, Zhang et al. [21] ont déjà compatibilisé du PLA avec un EAC constitué de nylon 11. Quand leur EAC était l'additif prédominant, un mouillage partiel entre le compatibilisant, le modifiant choc et le PLA a été observé. Le compatibilisant était donc présent sous forme de gouttelettes à l'interface entre le PLA et l'EAC. L'EAC utilisé dans ce projet de maîtrise est constitué de nylon 12 qui est plus hydrophobe. Il devrait donc avoir moins d'interactions avec le PLA et favoriser une morphologie plus classique où le compatibilisant se trouve à l'interface entre le PLA et le modifiant choc.

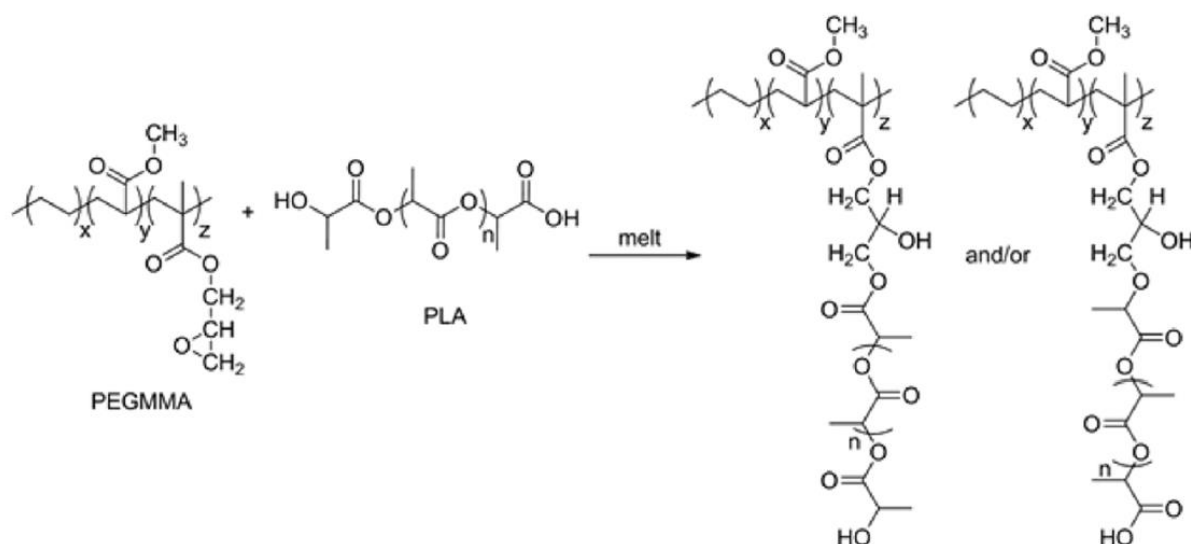


Figure 1.6 : Réaction du compatibilisant avec la chaîne de PLA. [12]

## CHAPITRE 2 OBJECTIF ET ORGANISATION DU MÉMOIRE

L'étude porte sur l'amélioration des propriétés d'impact du PLA. Elle a pour objectif d'obtenir des résistances en impact supérieures à ce qui est aujourd'hui connu tout en gardant une quantité réduite d'additifs et des propriétés de traction élevées. Pour ce faire, un modifiant choc de type EAC a été utilisé. Ce composé a été choisi sur la base d'une revue de littérature qui a mis en évidence ses avantages, à savoir : un renforcement important de la ténacité du PLA à des taux d'additifs relativement faibles et un impact restreint sur les propriétés de traction du PLA. Les propriétés d'impact ne peuvent être augmentées que si une fine morphologie est obtenue. C'est pourquoi, le copolymère d'E/MA/GMA a été ajouté au mélange. Ce compatibilisant réactif a déjà fait ses preuves sur des mélanges de PLA et devrait permettre d'arriver aux morphologies souhaitées.

Le projet s'intéresse aussi à la cristallinité du PLA et des mélanges. Un PLA contenant moins de 0.5 % de D-lactide dans sa chaîne a été choisi pour potentiellement atteindre de très hautes cristallinités. Un objectif secondaire de l'étude est donc le contrôle de la cristallinité du PLA et des mélanges par l'intermédiaire de recuits. Les mélanges ont été soumis à différents temps de recuit. Les taux de cristallinité ainsi obtenus ont été quantifiés dans l'optique de mieux comprendre l'effet positif, mentionné dans l'introduction, de la cristallinité sur les propriétés d'impact.

Enfin, un autre objectif de l'étude est d'observer l'influence des additifs et de la cristallinité des mélanges sur la résistance thermique du PLA. Si l'objectif principal est toujours d'augmenter la ténacité de ce matériau, il n'en reste pas moins que celui-ci possède une faible résistance thermique. Si celle-ci venait à être améliorée via l'ajout d'additifs, les mélanges auraient des propriétés qui pourraient couvrir une large gamme d'applications.

Ce mémoire est présenté en 5 chapitres. Après un chapitre d'introduction et un autre de présentation de l'organisation générale de ce rapport, le chapitre 3 correspond à l'article qui a été soumis pour publication à la revue *Polymer* le 18 mai 2016 et qui contient les résultats majeurs de l'étude. Tout d'abord, il passe en revue les scans de DSC (Differential scanning calorimetry) du PLA et des mélanges à 15 % en masse d'additifs. Il s'attarde ensuite sur les propriétés

rhéologiques des matériaux purs et des mélanges à 15 % et se poursuit sur une analyse de la morphologie de ces mélanges. Dans cet article, la cristallisation isotherme à 140 °C du PLA pur et des mélanges à 5 % massique d'additifs est commentée. Il se termine sur une discussion critique des propriétés mécaniques du PLA et des mélanges contenant 5 à 15 % en masse d'additifs.

Le chapitre 4 présente la dégradation des matériaux purs et des mélanges à 15 % massique d'additifs lorsque ceux-ci sont soumis à de hautes températures. Des balayages temporels des propriétés rhéologiques de ces matériaux ont été effectués afin d'estimer leurs stabilités thermiques lors de la mise en forme. Le chapitre se poursuit par une analyse de la Transformée de Fourier des spectres InfraRouges (FTIR) des matériaux avant et après dégradation. L'évolution de la quantité relative de chaque fonction chimique est étudiée.

Le chapitre 5 présente les résultats d'Analyse Mécanique Dynamique (DMA). La stabilité thermique du PLA et des mélanges à 15 % en masse est estimée et discutée.

Après un chapitre de conclusion et recommandations, l'annexe A répertorie les images de cristallisation isotherme à 140 °C afin de proposer au lecteur une vue d'ensemble de la morphologie des cristaux de PLA au cours du temps. Enfin, l'annexe B présente les scans FTIR des matériaux purs et des mélanges avant et après dégradation à haute température.

## **CHAPITRE 3     ARTICLE 1 : CRYSTALLINITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE/ETHER-AMIDE COPOLYMERS BLENDS**

Thibault JAUZEIN<sup>1</sup>, Michel A. HUNEAULT<sup>2</sup>, Marie-Claude HEUZEY<sup>1</sup>

1: Polytechnique Montréal, Chemical Engineering Department, CREPEC, 2500 Chemin de Polytechnique Montréal H3T1J4, Québec, CANADA

2: Université de Sherbrooke, Chemical and Biotechnological Engineering Departement, 2500 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, CANADA

### **3.1 Abstract**

The present study focuses on the improvement of impact properties and particularly on the interaction between crystallinity development and mechanical properties of impact modified polylactide (PLA). The PLA was toughened by the addition of a random linear ether-amide copolymer (PEBAX 3533<sup>TM</sup>). A random terpolymer of ethylene, methyl-acrylate and glycidyl-methacrylate (LOTADER AX8900<sup>TM</sup>) was also used to reactively compatibilize the ether-amide copolymer with the PLA matrix. Melt rheology of the blends was investigated in small amplitude oscillatory shear and showed that the impact modifier could significantly influence the viscoelastic response of the material. The Izod impact resistance and tensile properties were measured using standard testing protocols. The blend morphology was also examined using scanning electron microscopy on cryofractured and microtomed surfaces, while the crystalline morphology was assessed by optical microscopy. A sub-micron dispersion of the impact modifier was achieved in the presence of the reactive compatibilizer. Significantly improved impact strength was found with 10 wt % additives. High crystallinity samples showed the highest impact strength with values reaching 68 kJ/m<sup>2</sup>, hence a twenty-fold improvement with respect to the neat PLA.

Keywords: Polylactide, Blends, Impact strength, Crystallinity, Impact modifier, Ether-amide copolymer, Compatibilization, Morphology, Rheology

## 3.2 Introduction

Biobased polymers are widely studied as substitutes for petroleum-based materials. Among these, polylactide (PLA) has gained commercial acceptance in thermoformed and blow molded packaging applications because of its transparency, high tensile modulus and strength, and its cost competitiveness. However, the low impact strength of PLA and its poor temperature resistance have prevented its widespread use in many industrial applications using injection molded parts [2, 3].

Polylactide is usually characterized by a poor impact resistance. Izod impact resistance of unmodified PLA is typically around 25 J/m in thickness normalized resistance or 2.5 kJ/m<sup>2</sup> in area normalized Izod impact resistance. Such a poor impact resistance has motivated many studies on how to toughen PLA using elastomeric modifiers [8, 9, 23]. When the interfacial tension between the matrix and the elastomeric modifier is high, the dispersed phase size is not small enough to enable crazing or shear yielding in the matrix. In those instances, the brittle polymer matrix and the elastomeric modifier must be compatibilized by a copolymer or *in situ* chemical reaction at the interface in order to enable a significant interfacial tension reduction, an increase in solid-state adhesion and ultimately a significant increase in impact strength. Yang et al. [11] dispersed polyolefins into a poly(butylene terephthalate) (PBT) matrix using a glycidyl-methacrylate grafted ethylene butyl-acrylate copolymer as compatibilizer. The impact strength of the blends was more than ten times higher than that of the matrix, but the tensile strength was almost divided by two. Xu et al. [12] used a reactive copolymer to obtain blends of PLA and a propylene-based elastomer with enhanced properties. When adding 15 wt % elastomer, they reported that the elongation at break increased from 8 % for PLA to 62 % for the modified material. As expected when adding an elastomeric modifier, Young's modulus however dropped from 2.2 to 1.7 GPa, and the tensile strength from 78 to 50 MPa. Su et al. [13] blended PLA with glycidyl-methacrylate grafted poly(ethylene octane) elastomer. The impact strength increased from 4 kJ/m<sup>2</sup> for PLA up to 30 kJ/m<sup>2</sup> at 15 wt % elastomer. On the other hand, Young's modulus and tensile strength were almost divided by two. Tougher PLA was also achieved by Afrifah et al. [16] by directly using an ethylene acrylate copolymer. At 15 wt % modifier, the impact

strength was multiplied by four in comparison with the neat PLA. The studies of Bai et al. [18] and Odent et al. [17] reported that  $\epsilon$ -caprolactone and  $\epsilon$ -caprolactone/lactic acid copolymer could enhance the impact properties of PLLA from 3 to 30  $\text{kJ}/\text{m}^2$  for 10 wt % additives.

Ether-amide copolymers (EAC) are also widely used to reduce the brittleness of PLA. Suttiruengwong et al [19], despite a moderate impact strength improvement of their PLA-EAC blends (10  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ), reported the toughening of PLA with as low as 10 wt % additives while the majority of studies have used between 15 and 20 wt %. Han et al. [20] reported an increase of the impact strength of PLA from 4.5 to 40  $\text{kJ}/\text{m}^2$  for 20 wt % EAC. Young's modulus reported by the authors was unusually low for PLA (i.e. around 1.2 GPa instead of the expected 3-4 GPa values), and was further decreased by 20 % when toughened. The tensile strength, by contrast, decreased from 60 to 42 MPa when adding the 20 wt % EAC. Combining EAC with a reactive copolymer, Zhang et al. [21] multiplied by 10 the impact strength of PLA with a moderate decrease in Young's modulus of 32 %.

The fact that EAC can produce tough blends with only 10 wt % additives, while not significantly affect the tensile properties of PLA, is quite interesting. Such results may be attributed to the specific microstructure of this family of thermoplastic elastomers. The addition of amide segments in the polymer chain of a polyether leads to the formation of a network. The "hard" polyamide segments tend to phase separate in nanosized domains which are linked by "soft" elastomeric polyether segments. Since the polyamide segments have a high melting point, the crystalline polyamide content of the copolymer physically crosslinks the chains while the material remains processable at high temperature [22, 23]. Rahman et al. [33] previously tried to compatibilize PP with an EAC using grafted maleic anhydride polypropylene as the compatibilizer. No change in morphology was observed, indicating that no reaction occurred between the maleic anhydride functions and EAC. Zhang et al. [21] also compatibilized PLA with an EAC grade made of nylon 11, in the presence of an ethylene, methyl-acrylate glycidyl-methacrylate copolymer (E/MA/GMA) as a compatibilizer. When their EAC was the predominant additive, partial wetting of EAC between E/MA/GMA and the matrix was observed. Conversely, with a minority of EAC, three distinct phases were observed.

Besides the addition of an elastomeric phase, increasing the crystallinity of the matrix has been one of the key elements to obtain tough materials [16, 19]. Oyama et al. [24] reported enhanced impact strength of PLA-based blends after annealing. When blending PLA with poly( $\epsilon$ -

caprolactone) (PCL), a linear dependence was reported between toughness and the amount of nucleating agent added in the blend [17, 18]. Using nucleating agents and annealing samples are two very different ways to increase the crystallinity. In a polymer processing context, nucleating agents are the preferred means to accelerate PLA crystallization without requiring a time-consuming annealing step [26]. Nucleating agents influence the crystallization mostly by increasing the nucleation density and thus reducing crystal sizes [5, 17, 23]. During an annealing process, however, the crystals form through homogeneous nucleation leading to smaller nucleation density and to spherulitic growth [25]. Contrary to increasing the nucleating agent concentration, using longer annealing time will not increase the number of crystals per unit volume. As previously reported, the presence of spherulites induces plastic deformation in the surrounding amorphous part of the matrix [27]. Rubber additives can also enhance this plastic deformation. Another possibility is that at higher crystallinity, crystals act as a network that induce better stress distribution and enable a greater plastic deformation in the minor phase. For biphasic systems, Moratoglu et al. [28] observed that the crystals were growing perpendicularly to the interface of the secondary phase. They suggested that the rubbery domains are connected by matrix crystals and that this kind of structure is toughening the blends. In any case, it seems that there is a combined effect of the presence of an elastomeric phase and crystallinity that can toughen PLA blends.

To drastically improve impact strength, a micron or sub-micron dispersed phase size is usually needed. It enables shear yielding in semi-crystalline polymers and cavitation/crazing in rigid amorphous materials as the two main energy absorption mechanisms [31]. Matrix yielding is usually the fracture mechanism of tough samples. Compatibilized PBT/polyolefin and PLA/PCL blends exhibit matrix yielding for high impact strength values [11, 18]. However, cavitation and crazing can also absorb energy upon impact and provide good impact properties for rigid amorphous materials [20].

In the present work, the focus is on tailoring the crystallinity of PLA-EAC blends to improve PLA impact properties. The EAC employed in the present study is a random linear ether-amide copolymer and is aimed to act as an impact modifier. A random copolymer of ethylene, methylacrylate and glycidyl-methacrylate (E/MA/GMA) is also used to reactively compatibilize the two phases. The glycidyl functions along the chain of this reactive copolymer can react with the PLA end groups [11-13, 32], and its ethylene segments should have more affinity for EAC than PLA.



Our hypothesis is that E/MA/GMA is unlikely to react with EAC and would rather bind with the PLA chain ends. The matrix would therefore be chemically bounded to the compatibilizer, which should entangle with the EAC phase. Annealing is also performed to modulate the crystallinity of the PLA phase. Rheological, mechanical, morphological and differential scanning calorimetry of quenched and annealed blends are carried out to shed light on the effect of the two random copolymers on PLA properties.

### 3.3 Materials & Methods

#### 3.3.1 Materials

The PLA studied in this work, grade 2500HP, was kindly provided by *NatureWorks LLC*. It is a highly crystalline PLA grade with a *D*-content below 0.5 %. *Arkema* kindly provided the impact modifier PEBAX 3533 SP01<sup>TM</sup> and the compatibilizer LOTADER AX8900<sup>TM</sup>. Among the PEBAX<sup>TM</sup> thermoplastic elastomers, PEBAX 3533<sup>TM</sup> has the highest elongation at break, approximately 300 %, and a stress at break around 40 MPa. It is a linear thermoplastic elastomer made of poly-(tetra-methylene oxide) and polyamide-12, with a mass-ratio of 84/13 %, respectively [33-35]. The ether-amide copolymer will be referred to as “EAC”. The compatibilizer is a random terpolymer of ethylene, methyl-acrylate and glycidyl-methacrylate with a mass-ratio of 68/24/8 %, respectively. It will be referred to as “E/MA/GMA”.

Different blends with 5 to 15 wt % of ether-amide (EAC) impact modifier were investigated. Compatibilized versions of these various blends were prepared by substituting 15 wt % of EAC by the E/MA/GMA copolymer. For the 15 wt % impact modified blend, for example, this leads to 12.75 wt % impact modifier and 2.25 wt % compatibilizer. We will refer to this blend as the “compatibilized 15 wt % blend”.

#### 3.3.2 Mixing and processing

##### Sample preparation

Prior to mixing, PLA and EAC were dried under moderate vacuum (25 kPa) overnight at 60 °C. The E/MA/GMA copolymer was dried under vacuum at 50 °C for two days. The dried polymers were molten and mixed for 7 min in an internal batch mixer (Brabender Plasti-corder

DDRV501/Digi-System) at 190 °C and at a rotation speed of 100 rpm, under a nitrogen atmosphere. The blends were then cooled in an ice bath.

A heated compression molding press (Carver Laboratory Press 3912) was used to mold tensile, impact and rheology samples. The molding was carried out under a nitrogen atmosphere at 190 °C. For 7 min, the material was molten with no applied pressure. Then, a 3 atm pressure was applied for 6 min to mold the samples. At the end of the process, the samples were cooled in an ice bath to maintain the crystallinity as low as possible, except for rheology samples which were cooled to room temperature under a pressure of 4 atm to avoid swelling and the formation of micro-voids. The molded samples were stored at room temperature and under vacuum at least for two days before mechanical testing to minimize moisture absorption. Rheology samples were dried overnight at 60 °C under vacuum before each test.

Molded samples were annealed with the same mini-press at 70 °C to increase their crystallinity. At this temperature the crystallization is relatively slow, which enables its control by simply changing the annealing time. If needed for industrial application, this temperature could be increased in the optimal crystallization temperature window of PLA, 100-120°C, to minimize the annealing time. The tensile and impact specimens were annealed for various times leading to different crystallinity levels for each blend compositions. It was therefore possible to follow the evolution of the mechanical properties as the PLA crystallinity level was carefully modulated. The crystallinity of neat PLA increased faster than that of the blends. Therefore, PLA samples were annealed for shorter times to have similar crystallinity levels. For tensile testing, dogbones of PLA were annealed for 30, 60 and 120 min, whereas the blend samples were annealed for 60, 90 and 120 min. For impact testing, PLA samples were annealed for 90 and 150 min, while those of the blends were for 120 and 180 min. The impact samples were thicker than dogbones for tensile testing and hence required longer annealing times.

### **Differential scanning calorimetry**

Thermal analysis was carried out on a Q2000 differential scanning calorimeter from TA Instruments. The samples were heated at +10 °C/min from room temperature to 220 °C. The crystallinity ( $\chi_c$ ) of the samples was determined using the following equation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\phi \cdot \Delta H_m^0} \quad \text{Eq. 1}$$

where  $\Delta H_m$  is the melt enthalpy,  $\Delta H_c$  the enthalpy of crystallization upon heating (i.e. cold crystallization),  $\phi$  the PLA weight content and  $\Delta H_m^0$  the theoretical enthalpy of fusion of a PLA crystal (93.7 J/g) [16, 36].

### **Tensile properties**

Tensile testing was carried out according to ASTM D638 on a tensile testing machine (INSTRON 3365) at room temperature, using a cross-head speed of 5 mm/min. For each composition, the reported Young's modulus, maximum tensile strength and elongation at break are the average of a minimum of 6 tensile tests. The test specimens had dimensions of 63 x 3 x 1.8 mm and the gauge length was set to 25.4 mm.

### **Impact resistance**

Notched Izod impact strength tests were performed according to ASTM standard D256. Molded samples of 63 x 12.7 x 3.2 mm were notched at 45° so that the cross section was equal to 3.2 x 10 mm. The neat PLA samples were fractured by a 1 Joule hammer. All the other samples were tested with a 4 Joule hammer. For each material composition, the results are the average of a minimum of 8 tests.

### **Rheology**

Rheological tests were carried out on an Anton-Paar MCR301 at 190 °C and under a nitrogen atmosphere. The samples were molded in disk-like shape of 2.5 cm in diameter and 1.5 mm in thickness. The flow geometry used was parallel plates and the gap between the two plates was set to 1.2 mm. Frequency sweeps were performed between 0.1 and 100 rad/s using a deformation of 5 % in the linear viscoelastic regime. For each composition tested, a minimum of 6 samples were characterized.

Time sweep tests at 190 °C, 0.63 rad/s and a 5 % deformation were also carried out to estimate the thermal stability of the samples. It was found that PLA rheological properties were nearly constant for 10 min under these conditions. Therefore, all the frequency sweep tests were designed to last less than 10 min.

### **Morphological observations**

Samples fractured in liquid nitrogen as well as microtomed surfaces were prepared. The microtomed samples were cut on a Leica RM 2165 microtome and etched in formic acid for 4 h to extract the EAC phase. All samples were metallized using a gold-platinum electrode at 10 mA

and 9 kV. SEM observations were carried out on a Hitachi S-3000N at 5 kV acceleration voltage. The size of the dispersed phase droplets observed on the microtomed samples was evaluated with the software Image J using over 300 droplets from three different areas. As no further correction was applied to this data, the true average diameters of the droplets are theoretically higher than the values reported here.

### **Polarized optical microscopy during isothermal crystallization**

The crystallization of neat PLA and non-compatible and compatibilized 5 wt % blends was observed under polarized light with a ZEISS microscope Axio Scope.A1. Each sample was first heated up to 190 °C with a Linkam hot stage CSS 450. Once the sample was molten, the temperature was rapidly decreased to 140 °C. The crystallization started as soon as this temperature was reached and lasted less than 20 min. In order to simulate the actual thermal history of the impact samples, some observations were also carried out after quenching the samples from 190 to 40 °C and then annealed at 80 °C. However, no spherulites could be observed, even for PLA, which suggest that the size of the crystals was very small in these conditions. Hence these observations were only performed at 140 °C.

The size of more than 15 spherulites from 3 different samples was estimated with the software Image J for neat PLA and the compatibilized 5 wt % blends.

## **3.4 Results**

### **3.4.1 Thermal Analysis**

Figure 3.1 presents the DSC heating scans of neat PLA and the blends containing 15 wt % copolymers, between 40 °C and 200 °C. The scans of quenched and annealed samples are shown. The glass transition near 60 °C, the cold crystallization peak and the melting peak of PLA are clearly visible for the quenched samples. For the blends, the cold crystallization peak is shifted to higher temperatures. The glass transition of all the annealed samples is hardly visible. In addition, the cold crystallization peak disappears after annealing but the melting peak remains unchanged, meaning that these specimens have reached their maximum crystallinity.

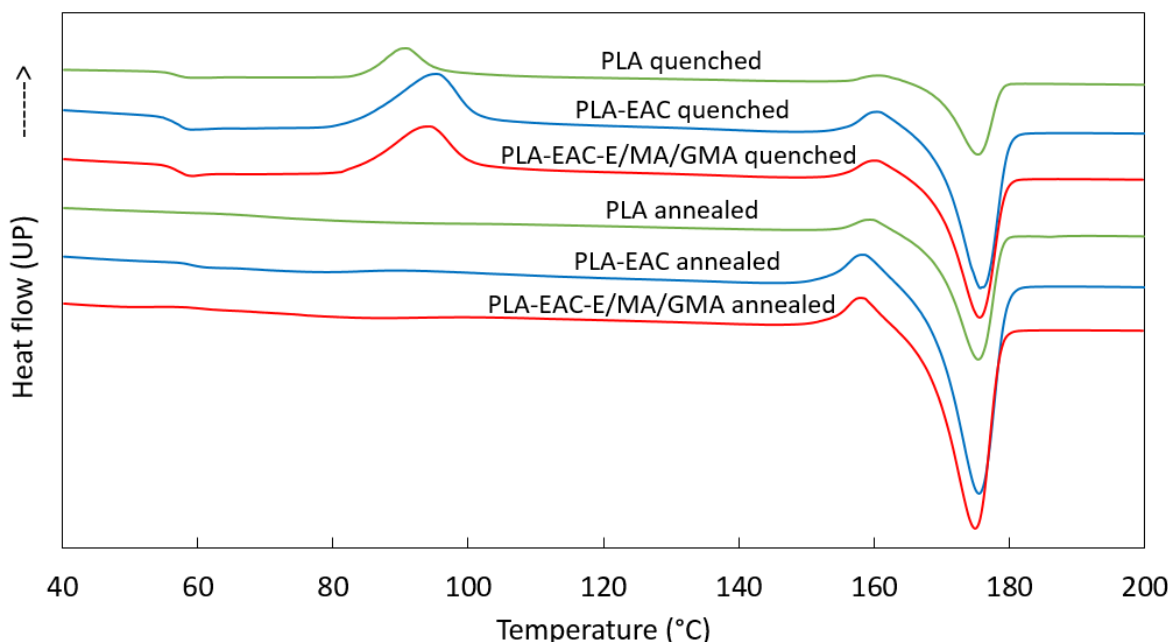


Figure 3.1 : DSC heating scans of neat PLA and the blends containing 15 wt % copolymers that were either quenched or annealed at 70 °C for 3h.

Table 3.1 presents the values of the glass transition temperature ( $T_g$ ), the cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) and the melting temperature ( $T_m$ ) of neat PLA and the blends estimated from the heating scans of the quenched samples shown in Figure 3.1. No difference is observed between the  $T_g$  of PLA and the blends, i.e. 57 °C. The same observation can be made for the melting temperature, i.e. 175 °C. However, a shift in  $T_{cc}$ , from 91.7 °C to 94.7 °C is observed when comparing neat PLA with the blends containing EAC and EAC-E/MA/GMA.

A shift of  $T_g$  when blending two polymers of different  $T_g$  can be interpreted as a sign of miscibility. It is known that PLA is miscible, to some extent, with polyether such as poly(ethylene glycol) (PEG) or poly(propylene glycol) (PPG) [9, 14, 37]. At 12 wt % of amide in the ether-amide copolymer, Zhang et al. [34] reported partial miscibility with PLA. With 45 % amide in the copolymer, this partial miscibility disappeared completely [20]. The copolymer used in this study has a 13% amide content. Yet, the data reported in Table 3.1 indicates no sign of miscibility. No  $T_g$  shift is observed in presence of the ether-amide copolymer. The addition of the compatibilizer does not change this behavior either.

Table 3.1 : Thermal transition temperature during first heating scan on neat PLA and the 15 wt % blends.  $T_g$  : glass transition temperature.  $T_{cc}$  : cold crystallization temperature.  $T_m$  : melting temperature.

Sample	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)
PLA	$57.3 \pm 1.3$	$91.7 \pm 1.1$	$175.5 \pm 0.3$
PLA-EAC-15	$57.4 \pm 0.9$	$94.7 \pm 0.5$	$175.6 \pm 0.3$
PLA-EAC-E/MA/GMA-15	$57.9 \pm 0.9$	$94.3 \pm 0.4$	$175.9 \pm 0.4$

### 3.4.2 Morphology

Figure 3.2 shows SEM images of non-compatible and compatibilized 15 wt % impact modified PLA blends. The compatibilized blends contain the E/MA/GMA copolymer. Figure 3.2a and 3.2b present the cryo-fractured non-compatible and compatibilized blends, respectively, while Figure 3.2c and 3.2d present the same materials that were microtomed and etched. In the case of Figure 3.2c and 3.2d, since the ether-amide copolymer droplets were selectively dissolved prior to observations, they appear as holes on the flat microtomed surface. The non-compatible blends exhibit a larger particle size, and in the cryofractured sample, the EAC droplets are clearly detaching from the PLA matrix, indicating weak adhesion. In the compatibilized sample, the EAC droplets diameter is decreased by more than half, i.e. from  $2.2 \pm 1.5 \mu\text{m}$  (for the non-compatible blend) to  $0.83 \pm 0.30 \mu\text{m}$ . Also in the cryo-fractured samples, better bonding is observed between the EAC droplets and the PLA matrix in the compatibilized case. Conversely to the work of Zhang et al. [21], only two phases can be seen. No secondary droplet is observed at the interface, which suggest that no partial wetting occurred in this study.

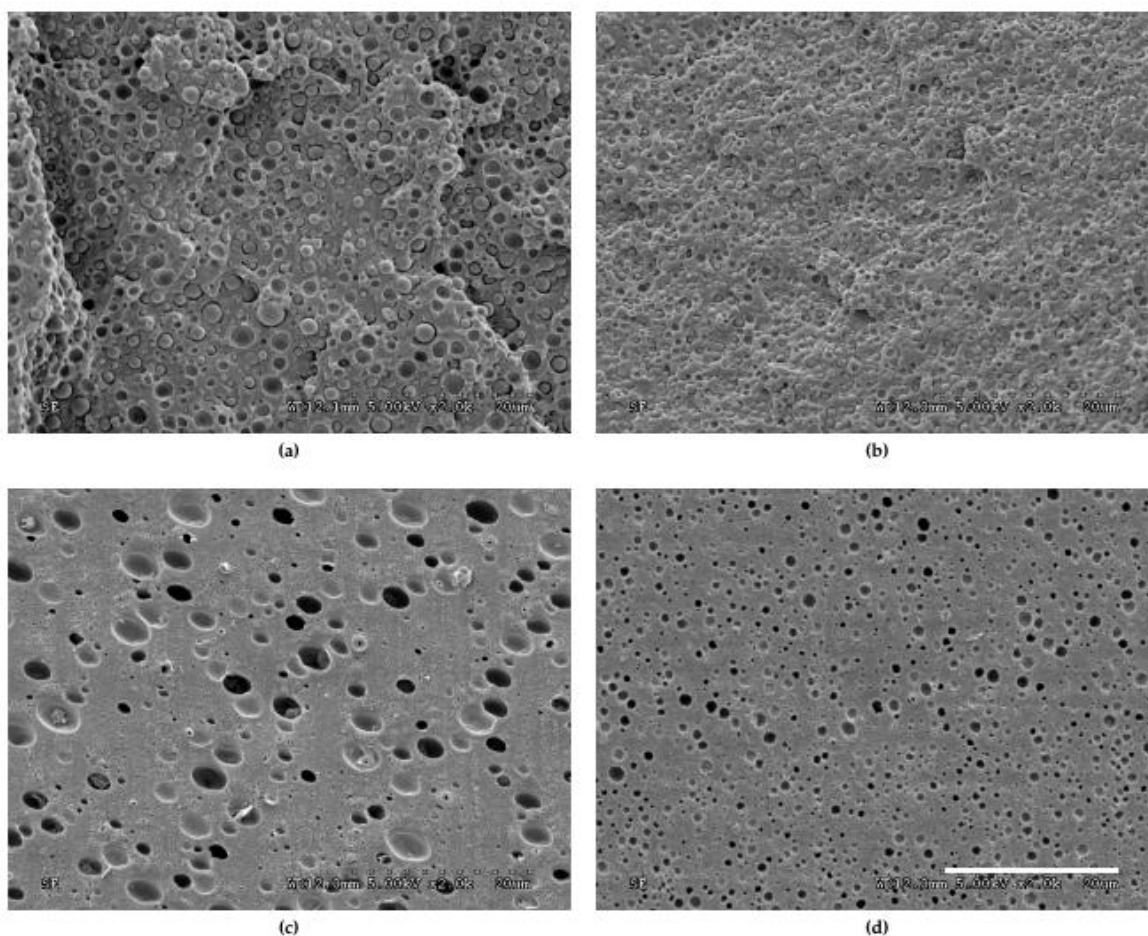


Figure 3.2 : SEM images of cryo-fractured (a) non-compatible 15 wt % blend, (b) compatible 15 wt % blend, and microtomed (c) non-compatible 15 wt % blend, (d) compatible 15 wt % blend etched with formic acid for 6 h. Shown on the bottom right of the figure, a 20  $\mu\text{m}$  scale bar.

### 3.4.3 Rheology

Figure 3.3A presents the complex viscosity of the neat materials and of the non-compatible and compatible 15 wt % blends. Neat resins exhibit a Newtonian plateau at low frequency and a shear thinning behavior at high frequency. The blends also exhibit a shear thinning behavior at high frequency. However, an important increase in viscosity is observed at low frequency. While the viscosity of PLA is equal to 3140 Pa.s at 0.1 rad/s, the ones of the blends reach 3800 and 4970 Pa.s, respectively, for the non-compatible and compatible blends at the same frequency (the error bars are smaller than the symbols). In addition, on the overall range

of frequency tested, the compatibilized blend has a higher viscosity that the non-compatibilized one.

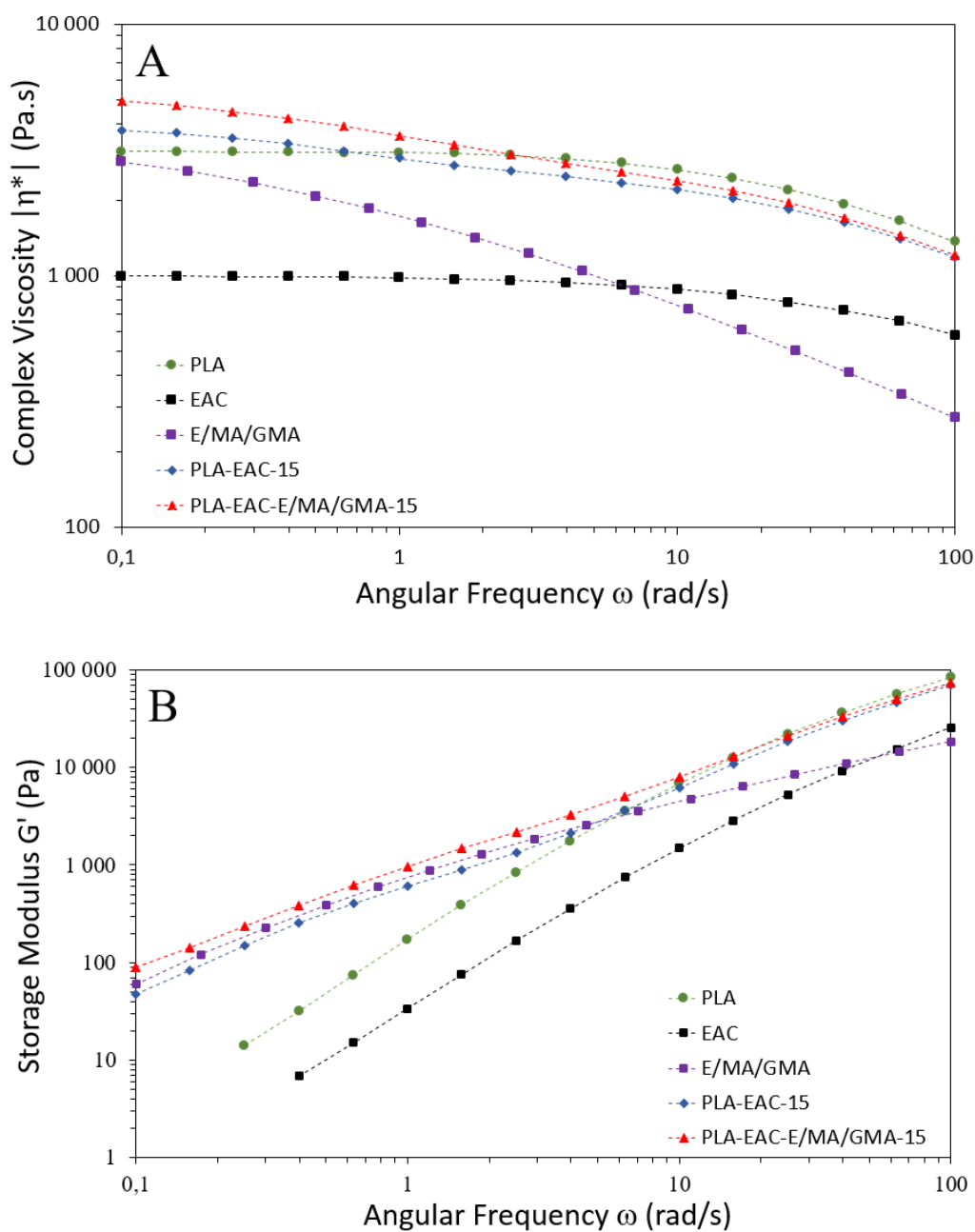


Figure 3.3 : Complex viscosity (A) and storage modulus (B) as a function of angular frequency at 190 °C and a 5 % deformation. Green: PLA, Black: EAC, Purple: E/MA/GMA, Blue: non compatibilized 15 wt % blend and Red: compatibilized 15 wt % blend.



Figure 3.3B shows the evolution of the elastic modulus  $G'$  of the raw materials and the blends with 15 wt % of additives, as a function of the angular frequency. PLA and EAC show a slope close to 2 at low frequency indicating that they behave like typical viscoelastic fluids. Conversely, the non-compatible and compatibilized blends exhibit a higher slope, close to 1, at low frequency, indicative of some solid network formation.

The additives increase the elastic modulus of PLA at low frequencies. The properties of the blends are above the ones of neat PLA and EAC. Once again, the compatibilized blends exhibit a higher storage modulus on the overall range of frequency tested, as compared to the non-compatible one.

The higher viscosity and storage modulus of the blends at low frequency is somehow indicative of the formation of a network. In the case of the compatibilized blend, it is possible that the chemical reaction between PLA and the compatibilizer has increased the average molecular weight and thus the level of entanglements. The compatibilizer might also have crosslinked the chains of PLA, which would have increased the viscosity as well. When PBT was blended with the same compatibilizer [38], some evidence of crosslinking was reported. The same mechanisms could have appended with PLA. The fact that this rheological behavior is also observed for PLA-EAC-15 is however unexpected. Nevertheless, it should be noted that EAC amine end groups could react with the acid functions of PLA and lead to an increase in molecular weight. The droplet relaxation of the impact modifier could also have increased the rheological properties of the blend. However, the increase in elastic modulus is too important to be the only consequence of this phenomenon. In this study, we neglected the relaxation of the droplets over the formation of a network.

In the work of Xu et al. [12], blends of PLA with polyethylene based elastomer had higher viscosity than the raw materials only when the reactive compatibilizer was added. Thus, a chemical reaction is most likely to be the reason of the unexpectedly high viscosity and elastic modulus of the 15 wt % non-compatible blend.

Lebarde et al. [23] investigated the rheology of PLA blended with ester-amide copolymers. The copolymer had no function that could react with PLA. A significant increase in storage modulus was reported for blends with up to 20 wt % additives. However, all their blends had lower viscosity than the neat PLA, which is another proof that in the present study, PLA might have

reacted with EAC. A chemical bound between PLA and EAC could also explain the rather fine morphology of the non-compatibilized blend reported previously.

### 3.4.4 Isothermal Crystallisation

In order to examine the effect of annealing on crystallinity, isothermal crystallization was performed at 140 °C. As explained in the methodology, this temperature was used because it was not possible to quantify spherulite growth at 80 °C. Figure 3.4 presents polarized optical images of PLA crystals in the neat matrix and in non-compatibilized and compatibilized 5 wt % blends. Spherulites can clearly be seen on the images. A Maltese cross pattern of light is characteristic of polymer spherulite formation [25]. The shady parts of the pictures are actually other crystals that are out of focus. Images 8a and 8b correspond to samples of neat PLA after 10 and 15 minutes of isothermal crystallization. At the end of crystallisation (image not shown), the crystals in the neat PLA sample exhibit a diameter of  $72\text{ }\mu\text{m} \pm 11\text{ }\mu\text{m}$ . Images 8c and 8d show, under the same conditions, the crystals inside the non-compatibilized 5 wt % blend, respectively 3 and 6 min after the beginning of crystallisation. There are two spherulites on the top right and on the left of the images. In this sample, the shape of the crystals is not well defined and it is difficult to estimate their size. Nevertheless, it is noteworthy that no spherulite with a diameter greater than  $45\text{ }\mu\text{m}$  can be observed in this blend. Images 8e and 8f correspond to the the crystals of the compatibilized 5 wt % blend after 5 and 10 min of crystallisation at 140 °C. Spherulites can clearly be seen everywhere on the images. They are slightly smaller than those of PLA, with a diameter of  $60\text{ }\mu\text{m} \pm 8\text{ }\mu\text{m}$  at the end of crystallisation (image not shown).

As the inclusions of the impact modifier are smaller than the size of the crystals, it indicates that a large number of inclusions can be located inside one crystal. Tsuji and Ikada [39] blended an optically pure polylactide made of L-lactide (PLLA) with a poly-D-lactide (PDLA). The authors reported that small crystals of PLA could be wrapped inside larger spherulites, resulting in small black dots inside the characteristic Maltese cross pattern of the PLA crystals. If, indeed, the inclusions of the impact modifier are wrapped inside the spherulites, the crystals can actually propagate the stress between multiple inclusions. It would induce better stress distribution, which would lead to the cavitation or deformation of a greater deal of inclusions. As the crystals of the compatibilized sample are larger than the non-compatibilized one, better stress distribution and higher toughness are expected for this blend. The fact that not as much spherulites can be seen in

the non-compatible 5 wt % blend as in neat PLA might indicate that the actual average size of the crystals is really small in this blend. It is also possible that the inclusions scatter too much light so that the observation of the spherulites becomes impossible.

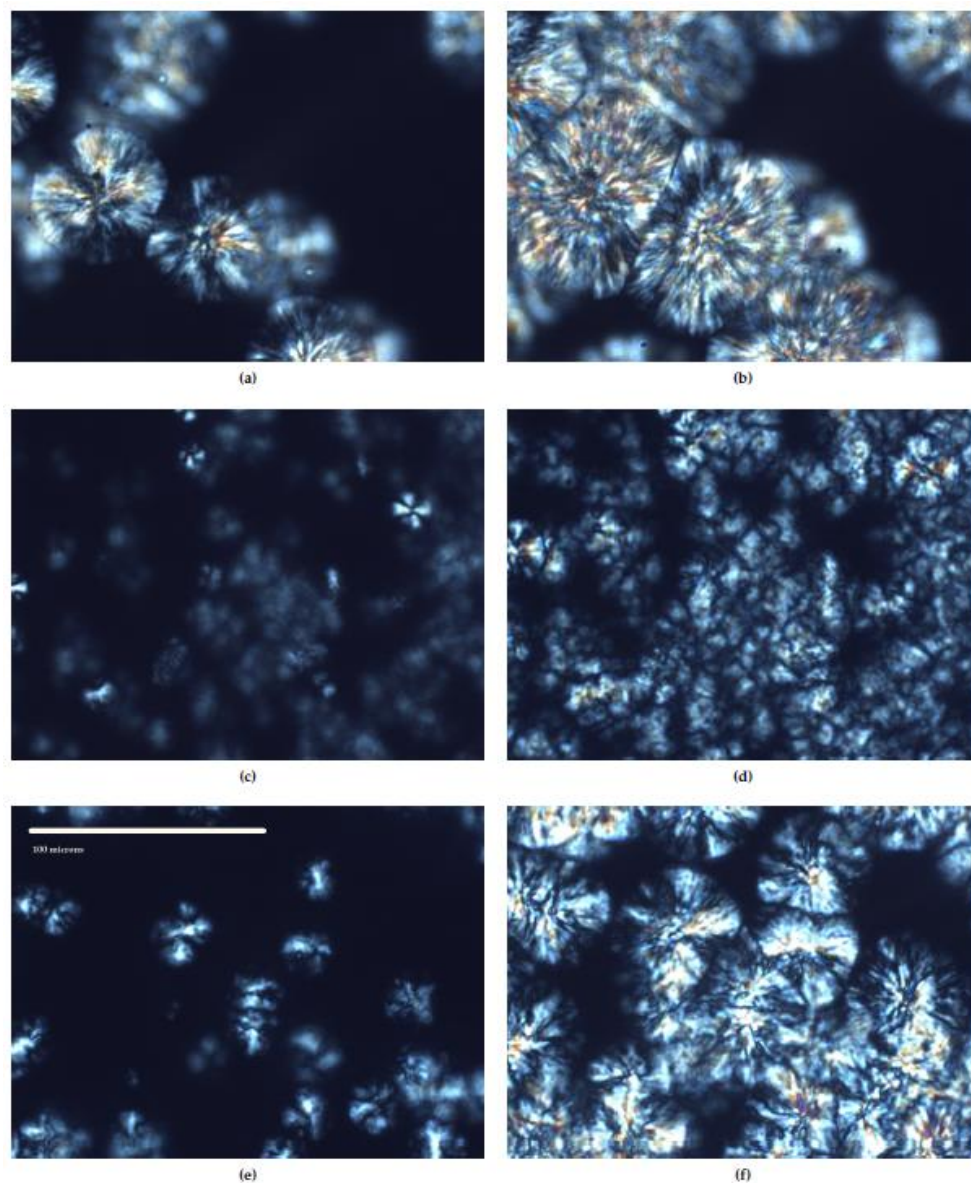


Figure 3.4 : Isothermal crystallization at 140 °C of neat PLA (a and b), non-compatible 5 wt % blend (c and d), and compatible 5 wt % blend (e and f). A 100 µm scale bar is displayed on the upper left of image e.

The observation of small crystals that did not exhibit spherulite morphology was also previously reported. Bai et al. [18] showed that the density of PLA crystals was increased by using a

nucleating agent, but the crystals became smaller and the spherulite morphology was lost. With 0.3 wt % of nucleating agent, only dots of light were observed on the optical micrographs.

### 3.4.5 Mechanical properties

#### 3.4.5.1 Tensile properties

Figure 3.5 exhibits the strain-stress curves of quenched and annealed samples of PLA and 15 wt% blends. Neat PLA has a high tensile strength, above 70 MPa, but cannot sustain large strains. Quenched non-compatible and compatibilized 15 wt % blends broke at a very large strain, higher than 100 %, which is outstanding for PLA. A clear yield stress is also visible for these samples, around 43 MPa. The tensile strength is however lower than the one of PLA. When the blends are annealed, the yield stress disappears and the stress supported by the materials over the plastic region become higher than without thermal treatment. Nevertheless, annealing the samples reduces, without any doubt, the elongation at break of the samples.

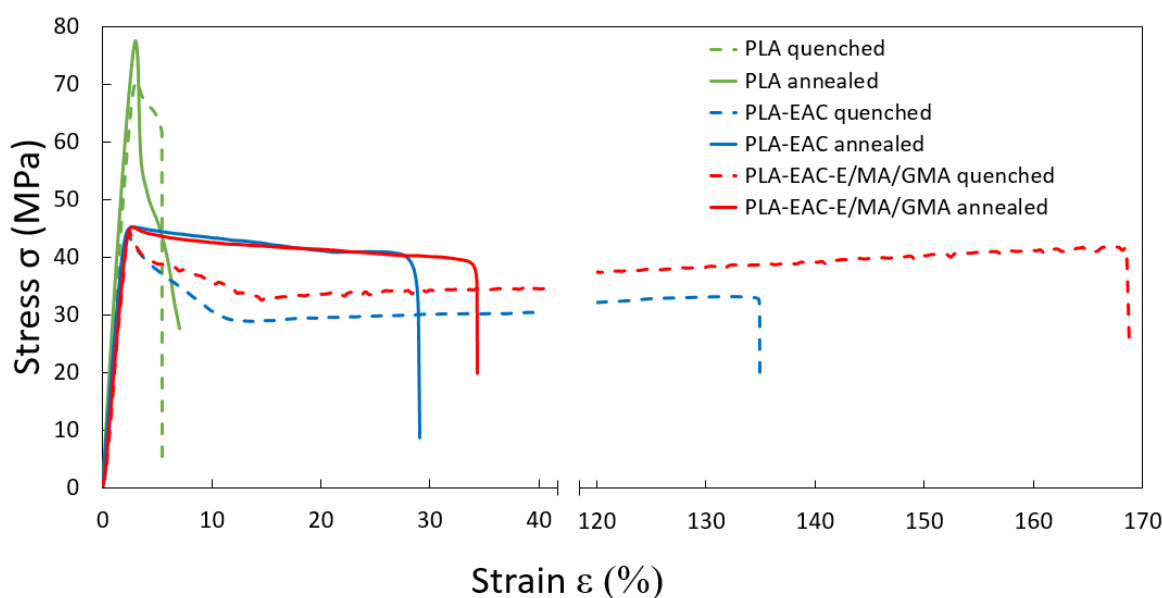


Figure 3.5 : Typical stress-strain curves of quenched (dashed and dotted curves) and annealed (continuous curves) of PLA, non-compatible and compatibilized 15 wt % blends.

Table 3.2 presents the tensile properties obtained for 4 different crystallinity levels. There is a small increase in Young's modulus, from 3.0 to 3.2 GPa for neat PLA, due to higher crystallinity after annealing. Nevertheless, this modulus goes down to 2.3 GPa in the presence of additives. The moduli of the blends are quite similar. However, they are not that much affected by the

annealing process. The tensile strength of neat PLA is also increasing from 70 to 78 MPa with respect to its crystallinity. It remains almost constant at 45 MPa for the non-compatible 15 wt % blend and decreases from 45 to 42 for the compatibilized one. The major effect of the addition of EAC is the increase in elongation at break. Neat PLA has an elongation at break going from 3.6 to 5.1 % after annealing, whereas it reaches 180 % for some of the quenched compatibilized 15 wt % blend samples. Nevertheless, with an increase in crystallinity, the matrix become stiffer and cannot deform as much as for the low crystallinity samples. The elongation at break of non-compatible and compatibilized 15 wt % blends decrease, respectively, from 106 to 22 % and from 137 to 25 %. The addition of the compatibilizer does not change considerably the elongation at break of the samples, except for the low crystallinity one. It is noteworthy that all the blends exhibited stress whitening upon tensile stretching. This is a typical indication of cavitation caused by the debonding of the two phases. Also, during the tests, a necking effect was observed for most of the blends with a crystallinity lower than 45 %, which is usually due to matrix yielding. The failure mechanism of the blends seems to be rather complex.

Table 3.2 : Tensile properties and respective crystallinity of neat PLA and the 15 wt % blends.

$\chi_c$ : crystallinity, E: Young's Modulus,  $\sigma_m$ : tensile strength and  $\epsilon_b$ : elongation at break.

Sample	X <sub>c</sub> (%)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	10	2.97 ± 0.06	70.3 ± 2.7	4.9 ± 1.0
	28	2.93 ± 0.14	73.2 ± 3.2	4.0 ± 0.4
	43	3.10 ± 0.09	75.9 ± 2.6	5.1 ± 2.0
	57	3.22 ± 0.12	77.5 ± 3.9	3.6 ± 0.3
PLA-EAC-15	7	2.27 ± 0.11	44.2 ± 1.2	106 ± 23
	25	2.23 ± 0.08	44.7 ± 2.0	95 ± 26
	35	2.28 ± 0.09	45.1 ± 1.3	51 ± 28
	43	2.34 ± 0.09	45.0 ± 1.8	22 ± 6.4
PLA-EAC-E/EA/GMA-	8	2.25 ± 0.07	45.0 ± 1.7	137 ± 48
	22	2.36 ± 0.12	42.2 ± 3.0	87 ± 30
	33	2.31 ± 0.07	42.6 ± 2.0	51 ± 38
	45	2.34 ± 0.05	41.9 ± 2.2	25 ± 8.5

Using a different grade of ether-amide copolymer, Zhang et al. [21] also reported a decrease in tensile properties. At 20 wt % copolymer, the tensile modulus and the tensile strength dropped, respectively, from 2.8 to 2.3 GPa and from 70 to 60 MPa. Han et al. used an ether-amide copolymer with 45 % polyamide-12 and reported a 10 % decrease in modulus with 15 wt % additives [20]. The decreases in tensile properties in these two publications are less than the ones observed in this work and reported in Table 3.2. However, the amount of copolymer needed to toughen the blends was 30 wt %, which is three times higher than required in the present study, as will be presented in the following section.

### 3.4.5.2 Impact resistance

One of the known weaknesses of PLA is its poor impact resistance, in the 2-3 kJ/m<sup>2</sup> range in terms of area normalized Izod impact resistance. Figure 3.6 presents the notched Izod resistance of neat PLA and of 15 wt % impact modified blends without and with compatibilizer. High crystallinity (annealed) 15 wt % blends shows good impact strength, whereas PLA exhibits very poor impact properties. The compatibilized versions always outperforms the non-compatibilized blends. In the presence of compatibilizer, the increase in crystallinity does not change much the impact strength of the blends. However, the non-compatibilized blend shows an increase of almost 50 % after annealing, going from 27.4 to 39.7 kJ/m<sup>2</sup>. Stress whitening around the notch was observed for the blends, which was not the case for the neat PLA samples. This indicates that crazing around the stress concentrated notch area was occurring. With the addition of an impact modifier and a compatibilizer, the impact strength of PLA is multiplied by up to 14 times its original value. In the work of Bai et al. [18], the crystallinity of PLA/ $\epsilon$ -caprolactone blends was raised from 10 to 50 % with a nucleating agent, while the impact strength increased linearly with crystallinity. Odent et al. [17] also used a nucleating agent to promote the formation of crystals in PLA/PLA-block- $\epsilon$ -caprolactone blends. The impact strength also increased linearly with the amount of nucleating agent added, reaching 30 kJ/m<sup>2</sup> for 4 wt %. It is not the case in the present study. No significant change is observed for the non-compatibilized and compatibilized 15 wt % blends between moderate and high value of crystallinity. Adding more nucleating agent will increase the density of crystals, whereas increasing the annealing time might only increase the crystal size. The difference between the results of the present study and the work of Bai et al. [18] could be explained by the difference in the density and the size of crystals.

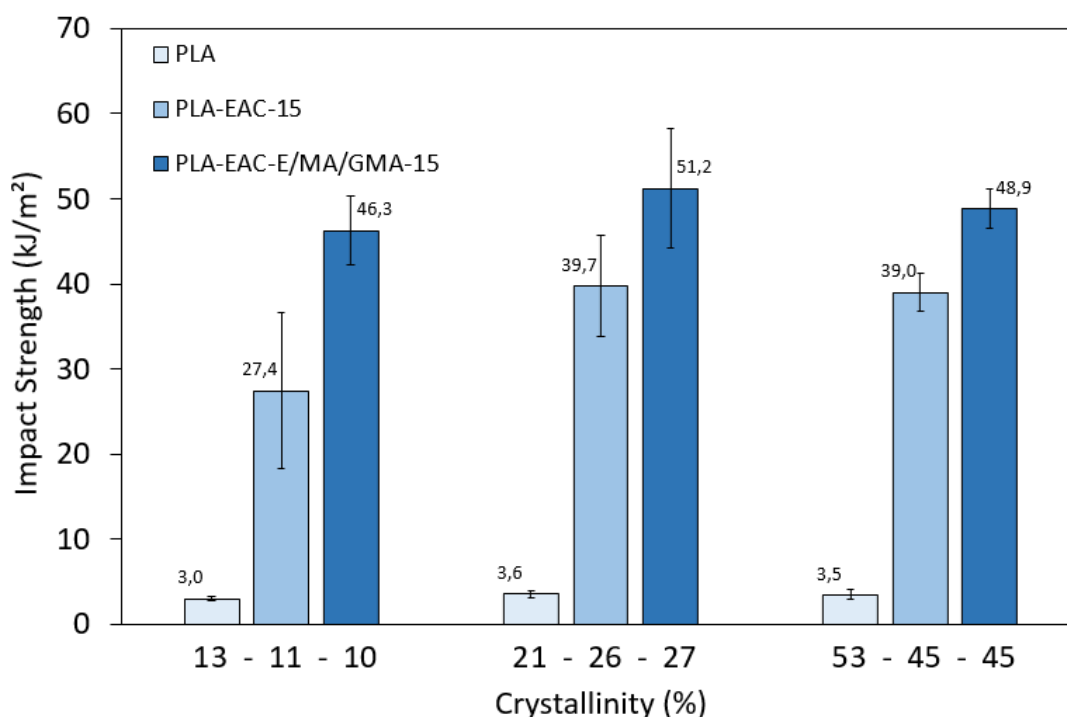


Figure 3.6 : Impact strength of notched neat PLA and the 15 wt % blends at room temperature for different crystallinities. Light blue: PLA, blue: non-compatible blend and navy blue: compatibilized blend.

Figure 3.7 exhibits the fractured surfaces of annealed Izod impact samples. The inclusions of the ether-amide copolymer are clearly visible for the non-compatible blend. Voids are also visible between the matrix and the inclusions. In the presence of the compatibilizer, it is difficult to distinguish the copolymer droplets and no voids are visible. In both blends, the matrix does not exhibit important plastic deformation, indicating that no matrix yielding took place. Han et al. [20] did not observe matrix yielding either. However, using a nucleating agent, Bai et al. [18] demonstrated a change in the fracture mechanisms of their samples, going from cavitation and crazing of the amorphous part of the matrix at 10 % crystallinity, to shear yielding above 30 % crystallinity. Odent et al. [17] also described this kind of behavior. They reported plastic deformation in the presence of nucleating agents on the surface of fractured V-notched samples. Therefore, not having matrix yielding at 45 % crystallinity might be the reason why no further improvement was observed for the highly crystalline 15 wt % blends (45 % crystallinity).

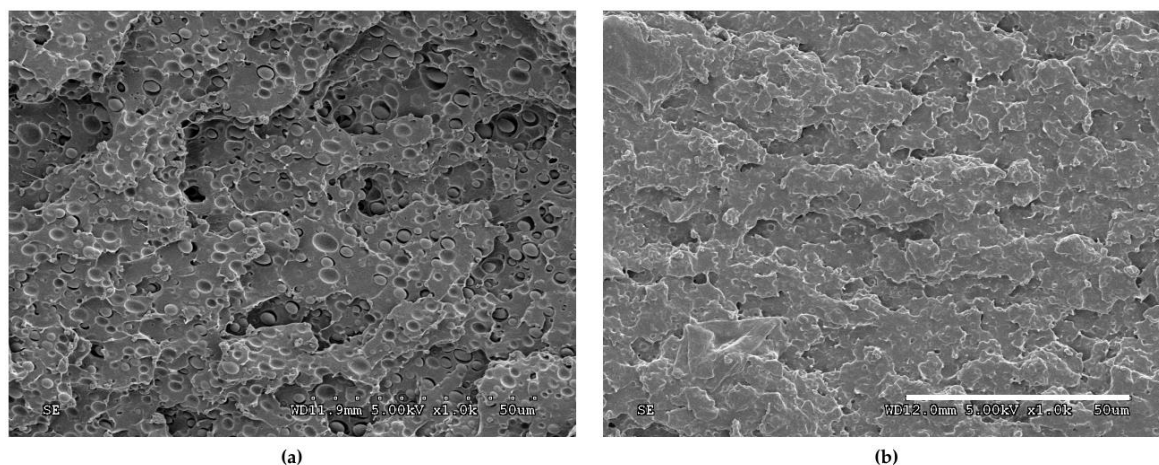


Figure 3.7: SEM images of annealed Izod impact samples. (a) non-compatible and (b) compatibilized 15 wt % blends. Shown at the bottom right of the figure, a 50 µm scale bar.

To better estimate the effect of annealing on the compatibilized blends, samples with 5 and 10 wt % additives were prepared. Figure 3.8 shows the impact strength of compatibilized blends with 5, 10 and 15 wt % additives that were either quenched or annealed for 3 h. The impact strength of quenched samples increases with the amount of additives used, increasing from 6.9 at 5 wt % additives to 46.3  $\text{kJ}/\text{m}^2$  at 15 wt % additives. Annealing the samples greatly increases the impact strength for the 5 and 10 wt% compatibilized blends. At 10 wt % additives, the compatibilized annealed blend has an impact strength of 68  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , which is more than 20 times that of neat PLA. This large improvement is not observed for the 15 wt % blend. As the annealed blends with 15 wt % additives is not tougher than the ones with 10 wt%, higher additive contents were not tested. The increase of impact strength for quenched samples is expected due to greater plastic deformation. The better impact resistance of annealed samples may be attributed to better stress transmission within the samples, allowing enhanced plastic deformation and/or a greater number of droplets to cavitate.

Suttiruangwong et al. [19] used a less crystalline grade of PLA. Using the same impact modifier, they also obtained tough blends for 10 wt % additives. Nevertheless, their PLA-based blends exhibited lower impact strength. It was reported that a semi-crystalline matrix has better impact properties than an amorphous one [16, 24]. According to Figure 3.8, not only the crystalline nature of the matrix is important, but its crystallinity level also has a significant effect on the impact properties of the blends.



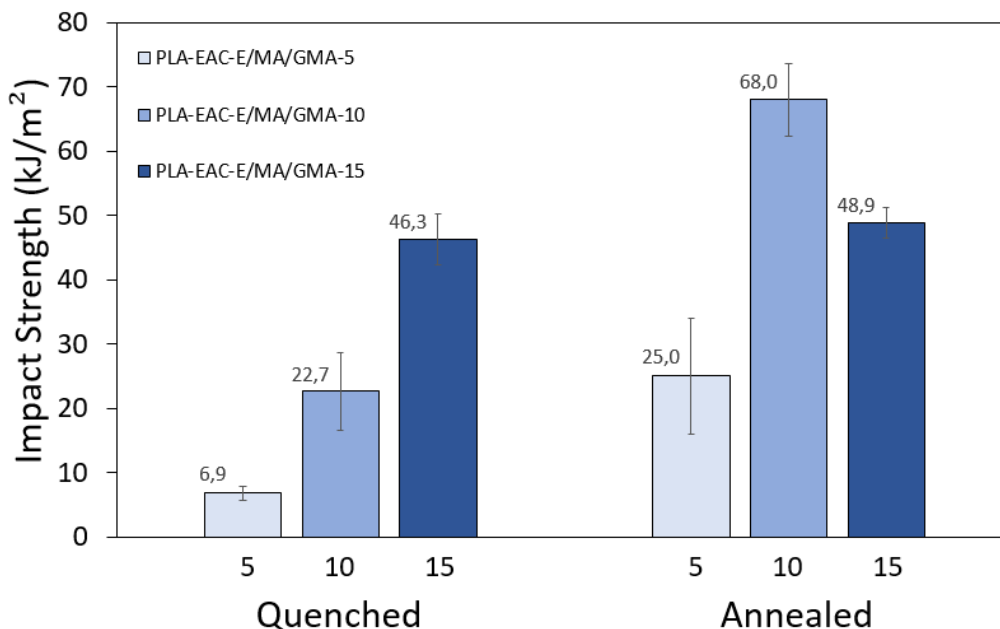


Figure 3.8 : Impact strength of quenched and annealed for 3 h notched compatibilized PLA-EAC samples at room temperature, where different amounts of additives are reported on the horizontal axis. Light blue: 5 wt %, blue: 10 wt % and navy blue: 15 wt %

### 3.5 Conclusion

In this work we have investigated the blend morphology and physical properties of PLA/ether-amide copolymer (EAC) blends compatibilized with an ethylene, methyl-acrylate and glycidyl-methacrylate (E/MA/GMA) copolymer. In the melt state network formation occurs in these blends, as shown through an increase in melt elasticity and viscosity at low frequency. It is postulated that this network is the result of a chemical reaction between PLA and the epoxy function of E/MA/GMA.

Dispersion of ether-amide copolymers into PLA lead to a major improvement in impact resistance. Compatibilization of this blend with the addition of the E/MA/GMA copolymer leads to a 2 to 3-fold reduction in dispersed phase size and a further improvement in impact resistance. The impact strength was even further increased when the blend was annealed. The toughest PLA-based blend was achieved with as low as 10 wt % additives with an impact resistance reaching 68 kJ/m<sup>2</sup>, more than 20 times that of neat PLA. Quenched samples of compatibilized PLA/EAC blends exhibited the largest elongation at break (137 %), which decreased with increasing

crystallinity of the blends. All the blends exhibited plastic deformation in tensile testing, which was not observed for neat PLA. They kept, nonetheless, relatively high tensile properties with a tensile modulus and a tensile strength greater than 2.2 GPa and 40 MPa, respectively. It is believed that the compatibilized PLA/EAC blends may find uses in various applications where high rigidity, good impact resistance and a high bio-based content are requisites.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the advice and support from Nick Khasat, Ph.D and Kally Peters (*Arkema*) and from Jed Randall (*NatureWorks LLC*). Finally, the authors respectfully acknowledge the FRQNT (Fonds de Recherche - Nature et Technologies) and the CREPEC (Research Center for High Performance Polymer and Composite Systems) for the financial support of this work.

## **CHAPITRE 4 DÉGRADATION DU PLA ET DES MÉLANGES LORS DE LA MISE EN FORME**

Si les matériaux commerciaux étudiés ont de bonnes propriétés à la livraison, il est possible qu'au cours du processus de mise en forme ceux-ci se dégradent. Afin de quantifier cette dégradation, un balayage dans le temps des propriétés rhéologiques des matériaux purs et des mélanges à 15 % massique d'additifs a été réalisé. Ces premiers résultats ont confirmé la faible résistance du PLA à de hautes températures. Toutefois, des résultats surprenants ont été observés pour les additifs utilisés. Une série d'analyses spectrales par FTIR a donc été menée sur le PLA et les mélanges à 15 % massique dans le but d'évaluer la nature des liaisons chimiques des échantillons avant et après leur dégradation.

Les résultats présentés dans ce chapitre ne sont pas inclus dans l'article du chapitre 3 faute d'espace et aussi car ils requièrent des analyses additionnelles.

### **4.1 Méthode Expérimentale**

Les échantillons ont d'abord été soumis à un balayage dans le temps de leurs propriétés rhéologiques à l'aide d'un rhéomètre MCR 301 de chez Anton Paar. La déformation et la fréquence appliquées ont été maintenues respectivement à 5 % et 0.1 Hz pendant plus de 2h. Les tests se sont déroulés à une température constante de 200 °C et sous atmosphère inerte.

Afin de quantifier la dégradation du PLA et des mélanges, des scans FTIR ont été effectués avec un appareil Spotlight 200 de Perkin Elmer. Le signal FTIR a été construit à partir de 16 scans avec un pas de 1 cm<sup>-1</sup>. La plage spectrale analysée était comprise entre 600 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **4.2 Analyse des Résultats et Discussion**

La figure 4.1 représente le module élastique des matériaux purs et des mélanges à 200 °C et une déformation de 5%. Il est possible de noter que le PLA se dégrade assez rapidement à cette température. Après dix minutes de test, le module élastique a chuté de 5% par rapport à sa valeur initiale. Ce comportement est antagoniste aux comportements des autres matériaux qui eux voient leurs modules augmenter au cours du temps. Après plus de 3h de test, le module élastique de l'EAC a augmenté de plus de 50% tandis que celui du compatibilisant a été multiplié par plus de trois. Une augmentation de 5 % du module initial est enregistrée à partir de 5 min et de 15 min,

respectivement, pour le compatibilisant et l'EAC. Le comportement des mélanges à 15 % massique compatibilisé et non-compatibilisé est quelque peu différent du PLA seul. Toutefois, ces deux échantillons voient leurs modules élastiques diminuer au cours du temps. Le mélange non-compatibilisé présente une dégradation de 5 % de son module élastique après 10 min de test, tout comme le PLA. Néanmoins, le phénomène de dégradation thermique est moins important sur le long terme. Il est difficile de donner un temps de dégradation à 5 % pour le mélange compatibilisé car un épaulement de la courbe du module élastique se produit après 45 min de test. Enfin, le module du mélange PLA-compatibilisant à 15 % en masse augmente globalement au cours du temps. Une faible diminution est observée au début, le mélange perd 5 % de son module initial après 10 minutes de test. Celle-ci est très vite suivie par une nette augmentation. À la fin du test, le module élastique du mélange a presque triplé.

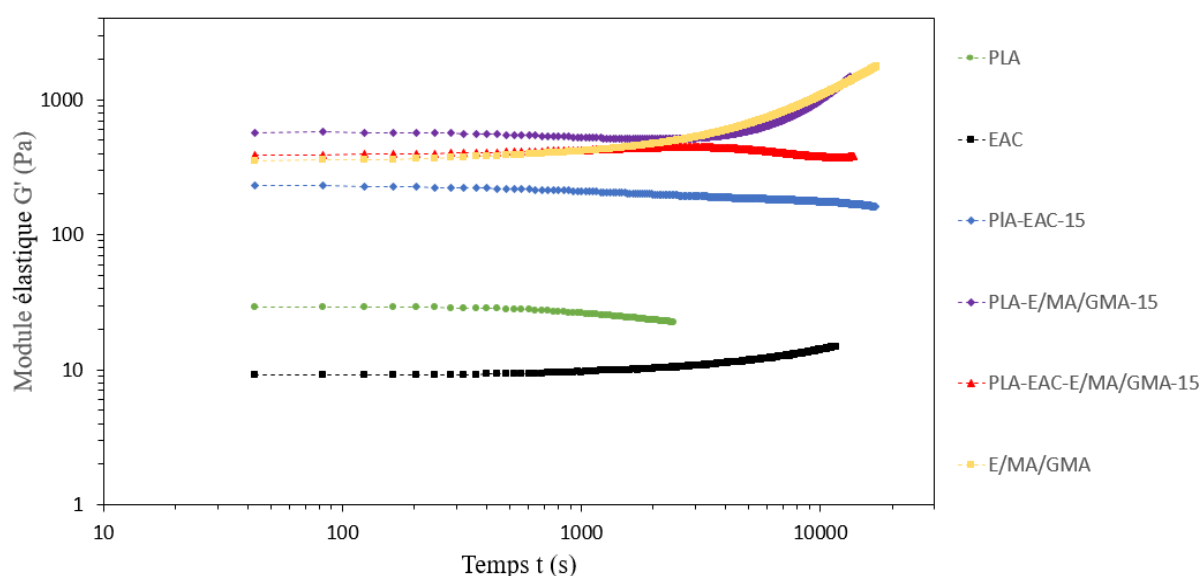


Figure 4.1 : Balayage temporel à 200 °C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5 % du module élastique du PLA (rond vert), de l'EAC (carré noir), de l'E/MA/GMA (carré jaune), et des mélanges PLA-EAC-15 (losange bleu), PLA-E/MA/GMA-15 (losange violet) et PLA-EAC-E/MA/GMA-15 (triangle rouge)

La figure 4.2 représente l'évolution de la viscosité des matériaux purs et des mélanges pendant un balayage temporel à 200 °C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5 %. Comme attendu, la viscosité du PLA diminue au cours du temps et perd 5 % de sa valeur initiale après 15 min de test. Le modifiant choc et le compatibilisant montrent un comportement opposé. Comme

pour leurs modules élastiques, leurs viscosités augmentent significativement au cours du temps. De façon similaire à leurs comportements élastiques, les mélanges non-compatibilisés et les mélanges PLA-compatibilisant à 15 % poids voient respectivement leurs viscosités diminuer et augmenter au cours du temps. Seul le mélange à 15 % poids compatibilisé présente une évolution différente. En effet, il a été remarqué que son module élastique diminuait. Toutefois, sa viscosité semble augmenter après une longue période de temps. Celle-ci augmente de 5 % 2h45 après le début du test.

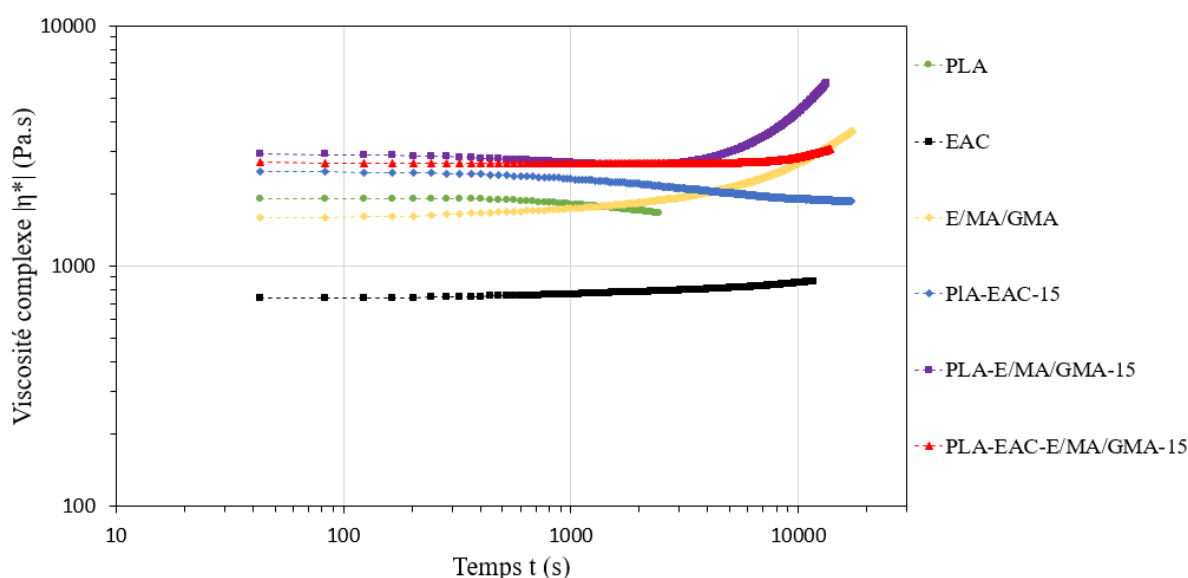


Figure 4.2 : Balayage temporel à 200°C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5% de la viscosité du PLA (rond vert), de l'EAC (carré noir), de l'E/MA/GMA (carré jaune), et des mélanges PLA-EAC-15 (losange bleu), PLA-E/MA/GMA-15 (losange violet) et PLA-EAC-E/MA/GMA-15 (triangle rouge).

Le PLA se dégrade très rapidement. Les chaînes se scindent, ce qui réduit la masse moléculaire de l'échantillon et diminue ainsi les propriétés rhéologiques [40]. La dégradation du modifiant choc est cependant très différente. Il est connu que la dégradation des polyamides se traduit par une augmentation des propriétés rhéologiques [41]. La dégradation des chaînes est succédée par des transamidifications qui ont pour résultat d'augmenter le poids moléculaire moyen du système. Cette augmentation donne lieu à des viscosités plus élevées. Le modifiant choc étant constitué en partie de polyamide 12, l'évolution de ses propriétés peut être expliquée par ce même phénomène. De son côté, le compatibilisant peut réagir après s'être dégradé avec les bouts

de chaîne fraîchement formés grâce à ses fonctions glycidyles. Les chaînes de polymères du compatibilisant possèdent plusieurs fonctions glycidyles et sont donc potentiellement capables de former des réticulations. Il est aussi possible que les fonctions glycidyles elles-mêmes se dégradent en fonctions alcools. Là encore, le compatibilisant pourrait réagir et même former des réticulations avec ces dernières. Ces réactions ont déjà été proposées dans la littérature [38]. Il est important de mentionner que ce type de réactions est autocatalytique car elles forment des fonctions alcools qui peuvent protoner d'autres fonctions glycidyle et favoriser l'ouverture de cycle [42]. Le réseau formé donne alors aux matériaux les caractéristiques d'un thermodurcissable. Ce phénomène pourrait expliquer l'augmentation drastique du module élastique et de la viscosité de ce composé au cours du temps.

La diminution des propriétés des mélanges non-compatibilisés à 15 % en masse peut s'expliquer par la dégradation du PLA qui prend le dessus par rapport au phénomène de transamidification du modifiant choc. Les mélanges compatibilisés à 15 % en masse présentent un module élastique qui diminue mais une viscosité qui augmente au cours du temps. La combinaison de la transamidification et des réactions chimiques liées aux fonctions glycidyles semble surpasser la dégradation de la matrice. Dans les mélanges PLA-compatibilisant à 15 % en masse, le compatibilisant peut non seulement réagir avec lui-même voire se réticuler mais il peut aussi réagir avec le PLA et potentiellement réticuler les chaînes de celui-ci [32]. Ces réactions chimiques et la formation de réticulations outrepassent complètement la dégradation de la matrice. Il en résulte une augmentation considérable des propriétés du mélange.

Les propriétés du PLA et des mélanges sont toujours modifiées 10 à 15 min après le début du test. Du point de vue de la mise en forme, cela pose des contraintes. Le temps de résidence des matériaux dans le mélangeur interne a été fixé à 7 min après que les matériaux soient à une température de 190 °C. Lors de cette étape, les matériaux ne seront pas dégradés car elle dure moins longtemps que le temps de stabilité de ceux-ci. La mise en forme par compression dure 13 min mais cela inclut la phase de montée en température de l'échantillon. Lors des tests rhéologiques, les échantillons sont d'abord maintenus à une température de 200 °C pendant 3 min. Pour la même raison, les échantillons ne seront donc théoriquement pas dégradés lors de cette seconde étape de mise en forme.

Après 10 minutes à haute température, la structure des matériaux change. Certaines liaisons se défont d'autres peuvent se former. Ainsi, même si la rhéologie reste inchangée pour certains échantillons, la nature du matériau varie dans le temps. Afin de mieux comprendre et connaître les phénomènes de dégradation qui ont lieu lors d'un balayage temporel à 200 °C, des scans FTIR ont été réalisés pour quantifier le nombre de liaisons d'une certaine nature au cours du temps.

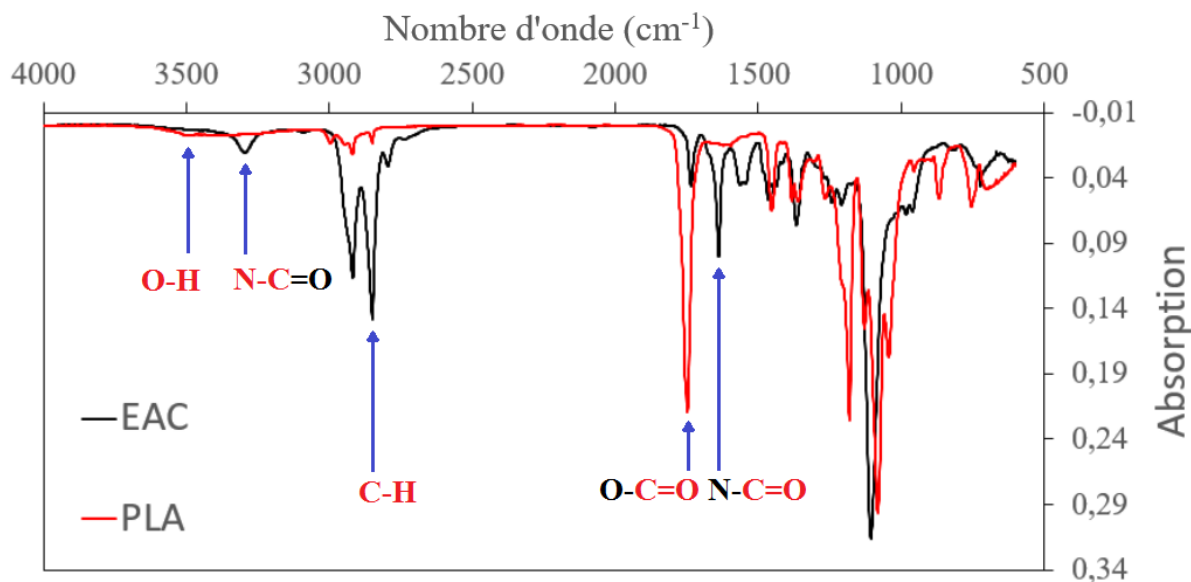


Figure 4.3 : Scan FTIR du PLA et du modifiant choc entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les flèches pointent sur les pics qui correspondent aux liaisons écrites en rouge.

La figure 4.3 présente les scans FTIR du PLA et du modifiant choc. La partie du signal au-dessus de 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux fréquences d'élongations des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. En dessous de cette longueur d'onde, le signal correspond aux autres types de résonnances et est souvent représentatif de la conformation spatiale des molécules. Les résonnances d'élongations sont, quant à elles, caractéristiques des fonctions chimiques. Sur le signal du PLA, il est possible de distinguer un large pic autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux fonctions alcools, plusieurs pics autour de 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux liaisons alcanes et un pic très net à 1749  $\text{cm}^{-1}$  pour la double liaison C=O de la fonction ester. Sur le signal du modifiant choc on peut aussi observer deux autres pics qui correspondent à la fonction amide. Les pics à 3290  $\text{cm}^{-1}$  et 1643  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison C-N et C=O de cette fonction. Comme le modifiant choc est constitué de polyéther et de nylon 12, les pics des alcanes sont très

intenses par rapport aux pics des amides. Au contraire, dans le PLA, il y a une forte présence de fonctions esters. L'intensité du pic lié à cette fonction est donc très intense par rapport aux fonctions alcanes.

Tous ces pics sont caractéristiques des matériaux testés. Ma et al. [43] ont observé le pic caractéristique des fonctions ester du PLA pur à  $1749\text{ cm}^{-1}$ . Pour un EAC différent, mais présentant bien sur les mêmes fonctions chimiques, Esposito et al. [44] ont obtenu des pics caractéristiques des fonctions amides à  $1640$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, Martin et al. [38] ont publié un spectre du compatibilisant très semblable à ce qui a été observé dans cette étude.

L'annexe B répertorie, tout d'abord, les intensités des pics précédemment cités pour chaque échantillon. Si aucun chiffre n'est indiqué, c'est que l'intensité du pic est soit nulle, soit non significative. Seules, ces données ne sont pas exploitables car les scans d'un même matériau peuvent être différents. L'échantillon peut être placé différemment par rapport à l'orientation du faisceau, ce qui entraîne potentiellement une modification de l'intensité des pics. Toutefois, pour des échantillons homogènes, c'est-à-dire si l'on considère que la variation spatiale de la densité des liaisons chimiques est faible devant le nombre d'onde, le ratio de l'intensité des pics peut être supposé comme constant, et ce, quelle que soit l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau infrarouge. C'est la raison pour laquelle le tableau 4.1 présente les ratios des différents pics par rapport au pic des alcanes à  $2917\text{ cm}^{-1}$ . Dans ce tableau, la première colonne donne le type des matériaux caractérisés, la seconde le temps que l'échantillon a passé dans le rhéomètre et les quatre dernières colonnes indiquent le ratio de l'intensité des pics liés aux fonctions alcools, esters et amides par rapport à celui des fonctions alcanes. La liaison correspondant au pic en question est indiquée en gras dans la première ligne du tableau. En faisant l'hypothèse que les échantillons répondent à la loi de Beer Lambert, il est possible d'estimer l'évolution de la quantité de chaque fonction avant et après dégradation dans le rhéomètre. Dans ce tableau, le ratio alcool/alcane augmente pour le compatibilisant et les mélanges PLA-compatibilisant à 15 % massique. En revanche, il diminue pour le PLA, le modifiant choc et les mélanges compatibilisés et non compatibilisés à 15 % massique. Le ratio amide/alcane diminue pour tous les matériaux contenant le modifiant choc. Enfin, le ratio ester/alcane diminue pour tous les échantillons à l'exception du compatibilisant.



Pendant la dégradation, les molécules sont plus susceptibles de se rompre au niveau des fonctions esters et amides, produisant ainsi des fonctions alcools, acides et amines. En revanche, la rupture de liaison carbone-hydrogène est beaucoup plus coûteuse en énergie. Il est donc possible de faire l'hypothèse que le nombre de liaisons alcanes reste inchangé. Potentiellement, le nombre de fonctions esters et amides diminue et celui des fonctions alcools augmente. L'intensité du pic des fonctions alcanes sert donc de référence pour estimer l'évolution des autres pics après dégradation. Comme c'est le cas pour la majorité des échantillons, une diminution du ratio ester/alcanes indique que la densité de fonctions esters a été réduite durant le temps où l'échantillon est resté dans le rhéomètre. Ces fonctions se sont donc dégradées et les chaînes de polymères ont ainsi été divisées en plusieurs parties. Cette réduction du poids moléculaire est le phénomène à l'origine de la diminution de la viscosité du PLA lorsque celui-ci est exposé pendant de longues durées à de hautes températures [40].

Pour ce qui est de la quantité de fonctions esters du PLA, les données du tableau 4.1 indiquent une diminution de 27 % après seulement deux heures passées au rhéomètre. De façon similaire, elles annoncent une réduction de 11 %, 7 %, 26 % et 10 % pour le modifiant choc et les mélanges à 15 % massique non-compatibilisé, compatibilisé et PLA-compatibilisant, respectivement. Dans le cas du compatibilisant, une légère augmentation est observée. La surabondance de fonctions glycidyles facilite la réaction des acides carboxyliques avec ces dernières et maintient le nombre de fonctions esters à un niveau élevé.

En ce qui concerne les fonctions amides, une réduction comprise entre 26 et 29 % est enregistrée pour le modifiant choc. Dans le cas des mélanges à 15 % en masse non-compatibilisés, la dégradation des fonctions amides est plus importante mais celle des esters est moindre que celle du PLA. Ce phénomène est complexe et ne peut être décrit avec comme unique support les données présentées ici. Des expériences complémentaires devraient être menées pour mieux comprendre ce phénomène. Pour finir, il est possible de remarquer que les mélanges à 15 % en masse compatibilisés ont une réduction de fonctions esters inférieure au PLA et une réduction de fonctions amides légèrement plus faible que le modifiant choc. Là encore, la faible réduction du nombre de fonctions amides reste inexpiquée car la présence de fonctions glycidyles ne permet pas la production de fonctions amides. Elles peuvent toutefois réagir avec des acides carboxyliques pour maintenir une quantité élevée de fonctions esters. Des expériences complémentaires devraient être menées pour mieux comprendre les mécanismes en action.

Tableau 4.1 : Ratios de l'intensité des pics avec celle du pic des alcanes à  $2917\text{ cm}^{-1}$  avant et après que les matériaux se soient dégradés dans le rhéomètre pendant 2 à 4h, à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , une fréquence de  $0.1\text{ Hz}$  et une déformation de  $5\%$ .

	t (h)	<b>O-H/C-H</b>	<b>N-C=O/C-H</b>	<b>O-C=O/C-H</b>	<b>N-C=O/C-H</b>
PLA	0	0.322	-	9.97	-
	2	0.117	-	7.30	-
EAC	0	-	0.175	0.401	0.868
	4	-	0.125	0.358	0.641
PLA-EAC-15	0	0.212	0.236	6.81	0.702
	4	0.091	0.065	6.31	0.420
PLA-EAC-E/MA/GMA-15	0	0.171	0.164	8.40	0.582
	4	0.156	0.132	6.22	0.502
E/MA/GMA	0	0.016	-	0.871	-
	4	0.040	-	0.898	-
PLA-E/MA/GMA-15	0	0.073	-	5.70	-
	4	0.165	-	5.11	-

Enfin, concernant les fonctions alcool et acides, le pic correspondant à ces fonctions étant très large, il est difficile de faire une analyse claire de l'évolution de ces fonctions au cours de la dégradation des matériaux. Toutefois, il est possible de remarquer certaines tendances. Le PLA pur voit l'intensité relative du pic lié aux fonctions alcools et acides diminuer de plus de 50% après être resté deux heures au rhéomètre. Un comportement similaire est observé pour les mélanges à 15 % en masse non-compatibilisés. Au contraire, l'intensité de ce pic augmente de plus de 100 % pour le compatibilisant. Il en est de même pour le mélange à 15 % en masse PLA-compatibilisant. En revanche, elle ne varie pas beaucoup pour le mélange à 15 % en masse compatibilisé. Ainsi, la quantité de fonctions alcools et acides semble diminuer pour le PLA après que celui-ci soit resté à haute température mais, dans les mêmes conditions, elle augmente pour le compatibilisant. La nette augmentation de la quantité de fonctions alcools dans les échantillons contenant beaucoup de compatibilisant semble confirmer la réaction des fonctions glycidyles car la fonction alcool est un sous-produit de la réaction des époxydes.

## CHAPITRE 5 ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE

Le PLA possède une faible résistance thermique. Dans cette section, l'effet des additifs sur les propriétés mécaniques entre 30 et 120 °C a été observé. Afin de quantifier la résistance thermique des mélanges étudiés, les échantillons ont été sollicités mécaniquement lors de montée en température. Avec une hausse de température, la matrice des mélanges, principalement composée de PLA, va passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La transition vitreuse occasionne souvent une baisse de propriétés mécaniques. Celle-ci pourrait être contrebalancée par les additifs qui ne présentent aucune transition thermique sur la plage de températures testée.

De même qu'au chapitre précédent, ces résultats n'ont pas été intégrés à l'article du chapitre 2 mais sont présentés ici en complément d'information.

### 5.1 Méthode Expérimentale

L'instrument de « Dynamic Mechanical Analysis » (DMA 2980 de chez Anton Paar) a servi à tester et analyser les échantillons à une fréquence de 1 Hz et une rampe de température de 3 °C/min. Ceux-ci ont d'abord été soumis à un balayage fréquentiel à température ambiante afin de déterminer leur zone de réponses linéaires. Malheureusement, la sensibilité de l'appareil n'est pas assez faible pour effectuer les tests dans cette zone. Le balayage thermique des échantillons a été effectué entre 30 et 120 °C, à une amplitude de 50 µm et une fréquence de 1 Hz.

### 5.2 Analyse des Résultats et Discussion

La figure 5.1 représente l'évolution relative du ratio entre le module élastique et le module élastique initial à 30 °C du PLA pur et des mélanges à 15 % en masse compatibilisés ou non en fonction de la température. Pour tous les échantillons testés, le module reste constant jusqu'à 40 °C. Le module élastique des échantillons trempés, représentés en trait plein, diminue rapidement avec la température. Il perd 5 % de sa valeur initiale à partir de 50 °C et n'est égal qu'à 1 % de sa valeur initiale à 70 °C. Après 80 °C, une augmentation du module est toutefois observée. Le module des échantillons trempés rejoint celui des échantillons recuits. Pour ce qui est des échantillons recuits, leurs modules élastiques perdent 5 % de leurs valeurs initiales entre 65 et 73 °C. La diminution qui s'en suit est nettement moins forte que pour les échantillons trempés. Les modules élastiques des échantillons recuits ont toutefois été divisés par plus de 10 par rapport à

leurs modules initiaux respectifs. Aucune augmentation n'est observée après 80°C pour les échantillons recuits. Les valeurs initiales des modules élastiques sont reportées dans le tableau 5.1. La première colonne de ce tableau représente la nature de l'échantillon, la deuxième le temps de recuit (0 pour les échantillons trempés et 3 h pour les autres) et la troisième donne le module correspondant. Il est difficile de voir une tendance dans les valeurs reportées. Le seul commentaire possible est que les modules des mélanges recuits sont inférieurs à celui du PLA pur recuit.

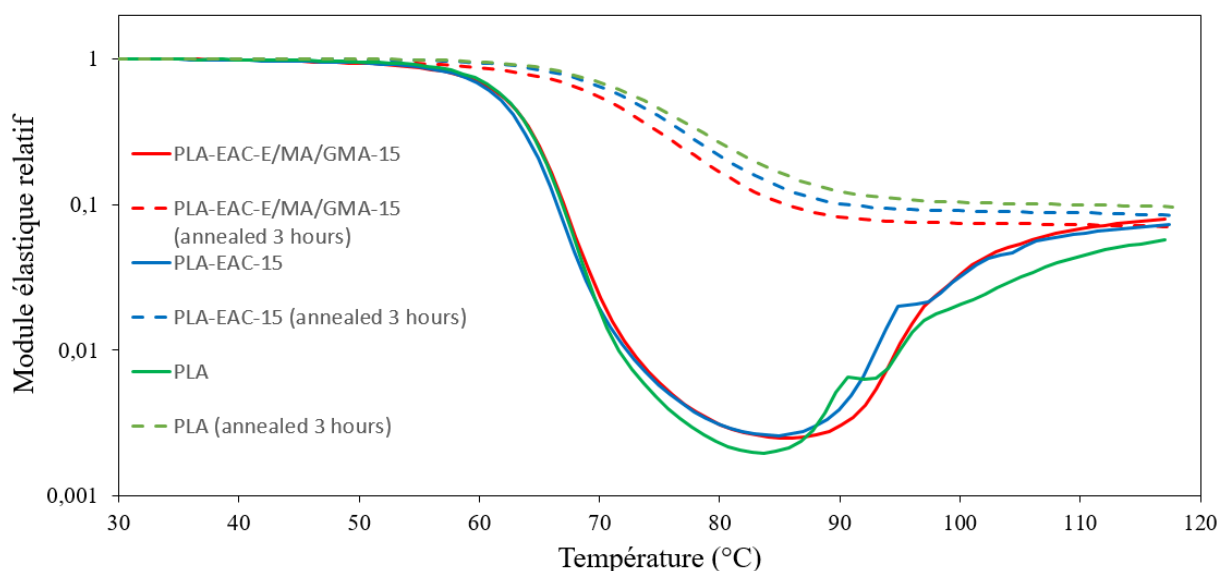


Figure 5.1 : Évolution relative du module élastique divisé par le module initial à 30°C en fonction de la température. Les traits pleins représentent les échantillons trempés, alors que les traits pointillés représentent les échantillons après 3h de recuit.

À partir de la figure 5.1, il est possible d'affirmer que les échantillons recuits ont une résistance plus élevée à la température. En effet, le module des échantillons recuits se dégrade bien après celui des échantillons trempés. Ces derniers présentent une hausse de leurs modules après 80 °C qui n'est pas observée pour les échantillons recuits. Cette augmentation est due à la cristallisation de l'échantillon pendant le test, c'est pourquoi à la fin de celui-ci les propriétés des échantillons trempés sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons préalablement recuits. La formation de cristaux ajoute une phase solide au matériau. Il est donc normal que la cristallisation augmente le module élastique. Aucune augmentation n'est observée pour les échantillons recuits car ceux-ci possèdent d'ores et déjà une phase cristalline très développée.

La baisse de module des échantillons trempés se produit autour de la  $T_g$  du PLA mesurée par DSC. La transition entre l'état vitreux et caoutchoutique occasionne la réduction des propriétés mécaniques de ces échantillons. La présence de cristaux dès le début du test amortit cette transition. Étant donné que plus de la moitié de la matrice des échantillons recuits est cristallisée, seule une partie de l'échantillon subit une transition vitreuse. Tout se passe comme si l'échantillon effectuait cette transition à une température plus élevée autour de 70 °C, au lieu de 50 °C. Il est toutefois possible que les conditions du test aient été trop drastiques et que l'échantillon n'ait pas pu répondre assez rapidement aux modifications de températures pour rester dans un état thermodynamiquement stable. Les températures de transitions vitreuses observées en DMA pourraient donc être confirmées par des mesures à plus basse fréquence et avec une rampe de température plus faible.

En ce qui concerne le module initial des échantillons, il est assez surprenant que dans certains cas le module des échantillons recuits soit inférieur à celui des échantillons trempés. Comme indiqué précédemment, les échantillons ne sont pas testés en régime linéaire à cause de la plage de sensibilité de la machine trop élevée pour l'étude menée. Les différences entre les modules initiaux ne seront donc pas discutées dans ce rapport. Des tests complémentaires sur un équipement plus sensible devront être conduits afin de pouvoir faire une analyse critique de cette propriété mécanique.

Tableau 5.1 : Modules élastiques des échantillons trempés et recuits.

	<b>Temps de recuit (h)</b>	<b>Module initial (GPa)</b>
PLA	0	1.96
	3	1.82
PLA-EAC-15	0	1.37
	3	1.64
PLA-EAC- E/MA/GMA-15	0	2.08
	3	1.42

La figure 5.2 représente la tangente delta en fonction de la température du PLA pur et des mélanges à 15 % en masse compatibilisés ou non. La tangente delta, ou facteur d'amortissement, est le ratio entre le module de perte et le module de conservation, précédemment appelé module

élastique. Tous les échantillons présentent un pic respectivement autour de 70 °C et de 80 °C pour ceux qui ont été trempés ou recuits. Dans le cas présent, il représente la transition vitreuse du PLA [34]. Pour les échantillons trempés, cette transition se produit autour de la  $T_g$  mesurée par DSC. Toutefois, lorsqu'une phase cristalline est présente au début du test, tout se passe comme si la transition se produisait 10 degrés plus hauts. Les matériaux cristallins ont donc une résistance thermique plus élevée grâce à la présence de cristaux qui retardent artificiellement la transition vitreuse.

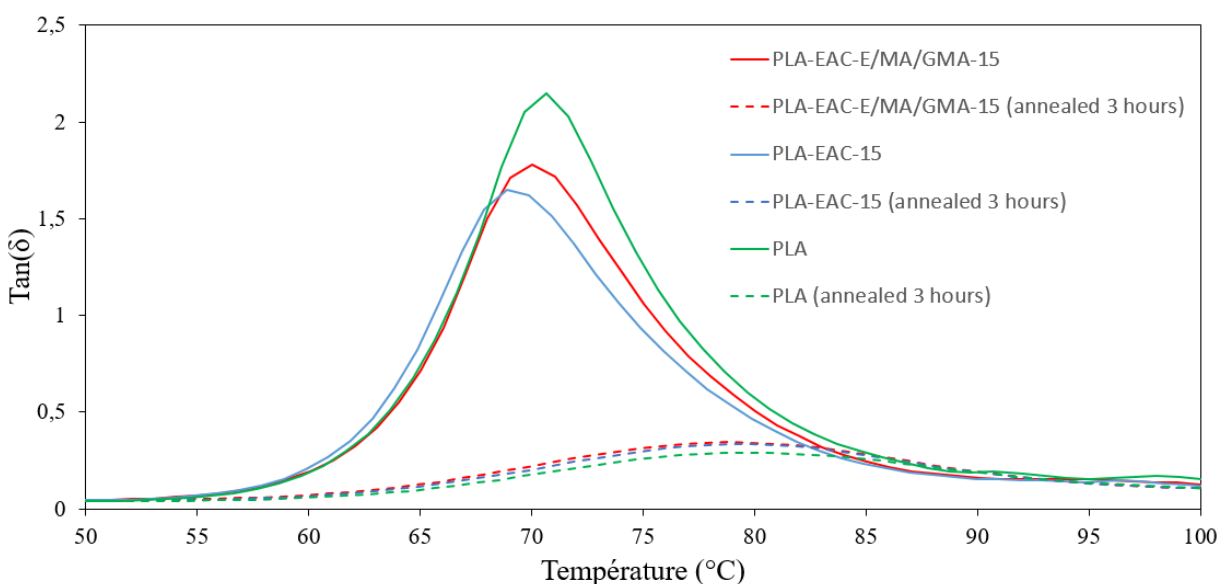


Figure 5.2 : Évolution de la tangente delta du PLA et des mélanges à 15% massique en fonction de la température. Les traits pleins représentent les échantillons trempés, alors que les traits pointillés représentent les échantillons après 3h de recuit.

Dans toutes les données présentées ici, il est important de remarquer que les additifs n'ont aucune influence sur la résistance thermique du PLA. Zhang et al. [34] ont observé les mêmes phénomènes pour un mélange PLA-EAC différent. Le copolymère n'a pas influencé significativement la position du pic du facteur d'amortissement. Ils ont observé une chute du module élastique à partir de la  $T_g$  du PLA. Là aussi, le copolymère n'a pas empêché, ni retardé, cette baisse de propriété mécanique. Si, pour certaines applications industrielles, une résistance thermique supérieure est souhaitée, il sera nécessaire d'ajouter d'autres composés avec les propriétés thermiques voulues.

## CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, les mélanges compatibilisés ont montré des propriétés remarquables. Les fines morphologies et la bonne adhésion des deux phases obtenues pour ces mélanges sont vraisemblablement à l'origine de leur résistance en impact particulièrement élevée. La réaction chimique supposée entre le compatibilisant et le PLA a permis la compatibilisation du mélange. Des preuves de cette réaction ont pu être observées en rhéologie où l'augmentation drastique du module élastique à basse fréquence indique la formation d'un réseau. Les réticulations entraînées par ces réactions sont probablement à l'origine de ce réseau. Malheureusement, les données spectroscopiques n'ont pas pu confirmer formellement la présence de ces réactions car les fonctions ainsi créées ne représentent qu'une infime portion du matériau.

Du point de vue thermique, les différences entre les températures caractéristiques du PLA et des mélanges restant très faibles, il semble clair que les additifs ne sont pas miscibles avec le PLA. L'ajout de ces composés n'a donc aucune influence sur les propriétés thermiques du PLA. Le fait que la matrice ne soit pas ou très peu plastifiée par les additifs permet aussi de conserver des propriétés de tractions élevées.

L'influence positive du modifiant choc et de la cristallinité sur les propriétés d'impact du PLA a clairement été mise en évidence. Pour les mélanges compatibilisés, l'augmentation de la quantité d'additifs s'est suivie d'une augmentation de la résistance aux chocs des échantillons de faible cristallinité. Une fois ces mélanges recuits, une augmentation de la ténacité a été observée. Pour tous les mélanges testés, un recuit de 3h a permis d'augmenter la résistance aux chocs des échantillons. Les causes de cette augmentation sont encore méconnues. Les observations au microscope optique polarisé n'ont pas fourni d'informations claires à ce sujet.

## CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATION

Dans ce projet, les propriétés d'impact de mélanges de polylactide avec un copolymère d'éther-amide (EAC) et d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle (E/MA/GMA) ont été étudiées. À l'état fondu, la formation d'un réseau dans les mélanges a été observée à travers une augmentation certaine de leurs viscosités et de leurs modules élastiques. Ce réseau est supposé provenir des réactions chimiques entre le PLA et les fonctions époxy du copolymère d'E/MA/GMA. Aucune miscibilité n'a pu être mise en évidence entre le modifiant choc et le PLA. Le modifiant choc a pu être dispersé de manière uniforme en gouttelettes de moins d'un micron de diamètre dans le PLA grâce à l'ajout d'un compatibilisant. Une telle morphologie a amélioré les propriétés d'impact déjà remarquables des mélanges non compatibilisés. Recuire les mélanges compatibilisés a permis d'obtenir des résistances aux chocs encore plus élevées. Avec seulement 10 % massique d'additifs, ces mélanges ont atteints  $68 \text{ kJ/m}^2$ , soit plus de 20 fois la ténacité du PLA seul.

Les mélanges compatibilisés présentent la plus haute elongation à la rupture, même si celle-ci décroît avec la cristallinité du mélange. L'ajout des additifs a eu un impact relativement faible sur les propriétés de traction du PLA. Avec 15% en masse d'additifs, les mélanges conservent un module d'Young de 2 GPa et une contrainte maximale de 40 MPa.

Les propriétés thermiques du PLA n'ont pas été modifiées par la présence du modifiant choc et du compatibilisant. Néanmoins, les matériaux cristallins ont démontré des résistances thermiques bien supérieures à leurs homologues de relativement faibles cristallinités.

Ainsi, les mélanges compatibilisés peuvent être utilisés dans de nombreuses applications qui requièrent une haute rigidité, une forte ténacité et un pourcentage important de matière biosourcés.

Plusieurs cheminements peuvent faire suite à ce projet. Tout d'abord, une étude approfondie de la morphologie des cristaux dans les échantillons de traction et d'impact serait très intéressante pour comprendre les mécanismes à l'origine des améliorations observées. D'autre part, mettre en forme les mélanges étudiés par un procédé d'extrusion serait la première étape vers l'industrialisation de ces matériaux. Pour finir, ajouter des stabilisateurs thermiques permettrait



d'étendre le champ d'applications de ces matériaux qui est pour l'instant limité aux applications à température ambiante ou légèrement au-dessus.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Vilaplana, E. Strömberg, and S. Karlsson, "Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 2147-2161, 11// 2010.
- [2] M. Zenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczynska, and T. Karasiewicz, "Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid)," *Polymer Testing*, vol. 28, pp. 412-418, Jun 2009.
- [3] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 338-356, Mar 2010.
- [4] S. Dutta, W. C. Hung, B. H. Huang, and C. C. Lin, "Recent Developments in Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactides and Glycolides: Preparation of Polylactides, Polyglycolide, and Poly(lactide-co-glycolide)," in *Synthetic Biodegradable Polymers*. vol. 245, B. Rieger, A. Kunkel, G. W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus, and T. A. Zevaco, Eds., ed Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2012, pp. 219-283.
- [5] H. Tsuji, H. Takai, and S. K. Saha, "Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid): Effects of stereocomplex as nucleating agent," *Polymer*, vol. 47, pp. 3826-3837, May 2006.
- [6] D. Garlotta, "A literature review of poly(lactic acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, pp. 63-84, Apr 2001.
- [7] F. Carrasco, P. Pages, J. Gamez-Perez, O. O. Santana, and M. L. Maspocho, "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 116-125, Feb 2010.
- [8] H. Balakrishnan, A. Hassan, M. Imran, and M. U. Wahit, "Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, pp. 175-192, 2012.
- [9] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, "Toughening polylactide," *Polymer Reviews*, vol. 48, pp. 85-108, 2008.
- [10] J. D. Muzzy, "2.02 - Thermoplastics—Properties A2 - Kelly, Anthony," in *Comprehensive Composite Materials*, C. Zweben, Ed., ed Oxford: Pergamon, 2000, pp. 57-76.
- [11] L. Yang, H. Chen, S. K. Jia, X. Lu, J. T. Huang, X. X. Yu, *et al.*, "Influences of Ethylene-Butylacrylate-Glycidyl Methacrylate on Morphology and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Polyolefin Elastomer Blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, p. 9, Aug 2014.
- [12] Y. W. Xu, J. Loi, P. Delgado, V. Topolkaraev, R. J. McEneaney, C. W. Macosko, *et al.*, "Reactive Compatibilization of Polylactide/Polypropylene Blends," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 6108-6114, Jun 2015.
- [13] Z. Z. Su, Q. Y. Li, Y. J. Liu, G. H. Hu, and C. F. Wu, "Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane)," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 2428-2433, Aug 2009.

- [14] E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, and R. Masirek, "Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)," *Polymer*, vol. 47, pp. 7178-7188, Sep 2006.
- [15] O. Martin and L. Averous, "Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer*, vol. 42, pp. 6209-6219, Jun 2001.
- [16] K. A. Afrifah and L. M. Matuana, "Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, pp. 802-811, Sep 2010.
- [17] J. Odent, J. M. Raquez, P. Leclere, F. Lauro, and P. Dubois, "Crystallization-induced toughness of rubber-modified polylactide: combined effects of biodegradable impact modifier and effective nucleating agent," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 26, pp. 814-822, Jul 2015.
- [18] H. W. Bai, H. Xiu, J. Gao, H. Deng, Q. Zhang, M. B. Yang, *et al.*, "Tailoring Impact Toughness of Poly(L-lactide)/Poly(epsilon-caprolactone) (PLLA/PCL) Blends by Controlling Crystallization of PLLA Matrix," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 897-905, Feb 2012.
- [19] S. Suttirungwong, S. Pitak, M. SaeDan, W. Wongpornchai, and D. Singho, "Binary-additives Toughened Biopolymer for Packaging Application," *11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th Emses)*, vol. 56, pp. 431-438, 2014.
- [20] L. J. Han, C. Y. Han, and L. S. Dong, "Morphology and properties of the biosourced poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide-b-amide-12) blends," *Polymer Composites*, vol. 34, pp. 122-130, Jan 2013.
- [21] K. Y. Zhang, V. Nagarajan, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blends System: Phase Morphology and Performance," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 12436-12448, Aug 2014.
- [22] T. Kamal, S. Y. Park, J. H. Park, and Y. W. Chang, "Structural evolution of poly(ether-b-amide12) elastomers during the uniaxial stretching: An in situ wide-angle X-ray scattering study," *Macromolecular Research*, vol. 20, pp. 725-731, Jul 2012.
- [23] T. Lebarbe, E. Grau, C. Alfos, and H. Cramail, "Fatty acid-based thermoplastic poly(ester-amide) as toughening and crystallization improver of poly(L-lactide)," *European Polymer Journal*, vol. 65, pp. 276-285, Apr 2015.
- [24] H. I. Oyama, "Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer," *Polymer*, vol. 50, pp. 747-751, Jan 2009.
- [25] S. D. Park, M. Todo, K. Arakawa, and M. Koganemaru, "Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid)," *Polymer*, vol. 47, pp. 1357-1363, Feb 2006.
- [26] Y. Srithep, P. Nealey, and L. S. Turng, "Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly(lactic acid)," *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, pp. 580-588, Mar 2013.
- [27] A. C. Renouf-Glauser, J. Rose, D. F. Farrar, and R. E. Cameron, "The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5771-5782, Oct 2005.

- [28] O. K. Muratoglu, A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg, "TOUGHENING MECHANISM OF RUBBER-MODIFIED POLYAMIDES," *Polymer*, vol. 36, pp. 921-930, Mar 1995.
- [29] H. W. Bai, C. M. Huang, H. Xiu, Y. Gao, Q. Zhang, and Q. Fu, "Toughening of poly(L-lactide) with poly(epsilon-caprolactone): Combined effects of matrix crystallization and impact modifier particle size," *Polymer*, vol. 54, pp. 5257-5266, Aug 2013.
- [30] M. Todo, S. D. Park, T. Takayama, and K. Arakawa, "Fracture micromechanisms of bioabsorbable PLLA/PCL polymer blends," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 74, pp. 1872-1883, Aug 2007.
- [31] C. B. Bucknall and D. R. Paul, "Notched impact behaviour of polymer blends: Part 2: Dependence of critical particle size on rubber particle volume fraction," *Polymer*, vol. 54, pp. 320-329, Jan 2013.
- [32] Y. L. Feng, G. Y. Zhao, J. H. Yin, and W. Jiang, "Reactive compatibilization of high-impact poly(lactic acid)/ethylene copolymer blends catalyzed by N,N-dimethylstearylamine," *Polymer International*, vol. 63, pp. 1263-1269, Jul 2014.
- [33] M. M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, S. Neumann, S. Bolmer, *et al.*, "PEBAX (R) with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 437, pp. 286-297, Jun 2013.
- [34] W. Zhang, L. Chen, and Y. Zhang, "Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer," *Polymer*, vol. 50, pp. 1311-1315, Feb 2009.
- [35] J. P. Sheth, J. N. Xu, and G. L. Wilkes, "Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX (R) thermoplastic elastomers," *Polymer*, vol. 44, pp. 743-756, Feb 2003.
- [36] H. Z. Liu, F. Chen, B. Liu, G. Estep, and J. W. Zhang, "Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6058-6066, Jul 2010.
- [37] M. Pluta and E. Piorkowska, "Tough crystalline blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol," *Polymer Testing*, vol. 46, pp. 79-87, Sep 2015.
- [38] P. Martin, J. Devaux, R. Legras, M. van Gurp, and M. van Duin, "Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber," *Polymer*, vol. 42, pp. 2463-2478, 3// 2001.
- [39] H. Tsuji and Y. Ikada, "Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 197, pp. 3483-3499, Oct 1996.
- [40] V. Speranza, A. De Meo, and R. Pantani, "Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 100, pp. 37-41, 2// 2014.

- [41] L. L. Wang, X. Dong, Y. Y. Gao, M. M. Huang, C. C. Han, S. N. Zhu, *et al.*, "Transamidation determination and mechanism of long chain-based aliphatic polyamide alloys with excellent interface miscibility," *Polymer*, vol. 59, pp. 16-25, Feb 2015.
- [42] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1867-1873, Mar 1996.
- [43] X. F. Ma, J. G. Yu, and N. Wang, "Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 44, pp. 94-101, Jan 2006.
- [44] E. Esposito, G. Clarizia, P. Bernardo, J. C. Jansen, Z. Sedláková, P. Izák, *et al.*, "Pebax®/PAN hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 94, pp. 53-61, 8// 2015.

## ANNEXE A – IMAGES COMPLÉMENTAIRES DE CRYSTALLISATION ISOTHERME

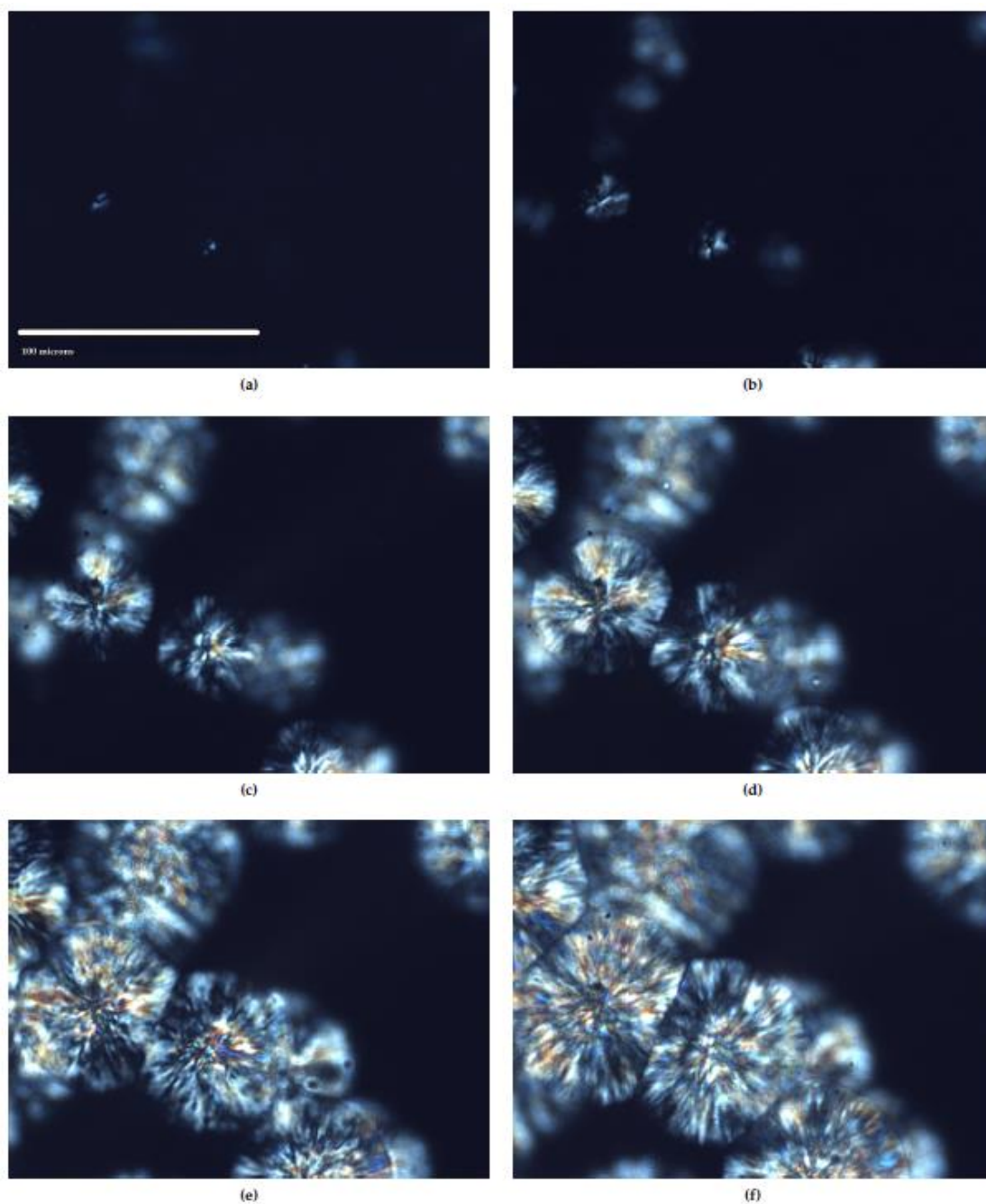


Figure A.1 : Images polarisées d'un échantillon de PLA pur après (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 10, (e) 12 et (f) 14 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100 µm.

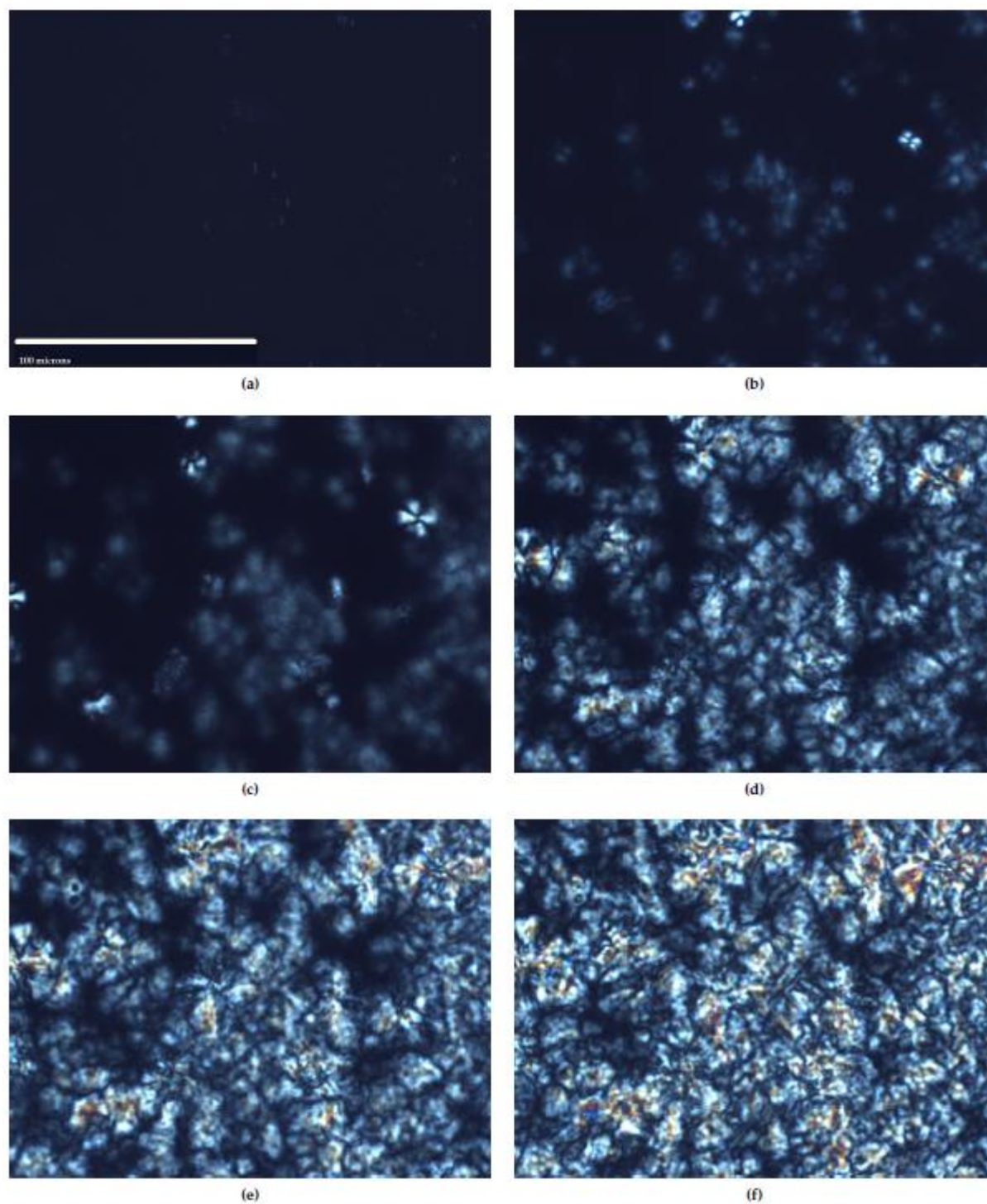


Figure A.2 : Images polarisées d'un échantillon du mélange non compatibilisé à 5 % massique d'additifs après (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 6, (e) 7 et (f) 8 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100  $\mu\text{m}$ .



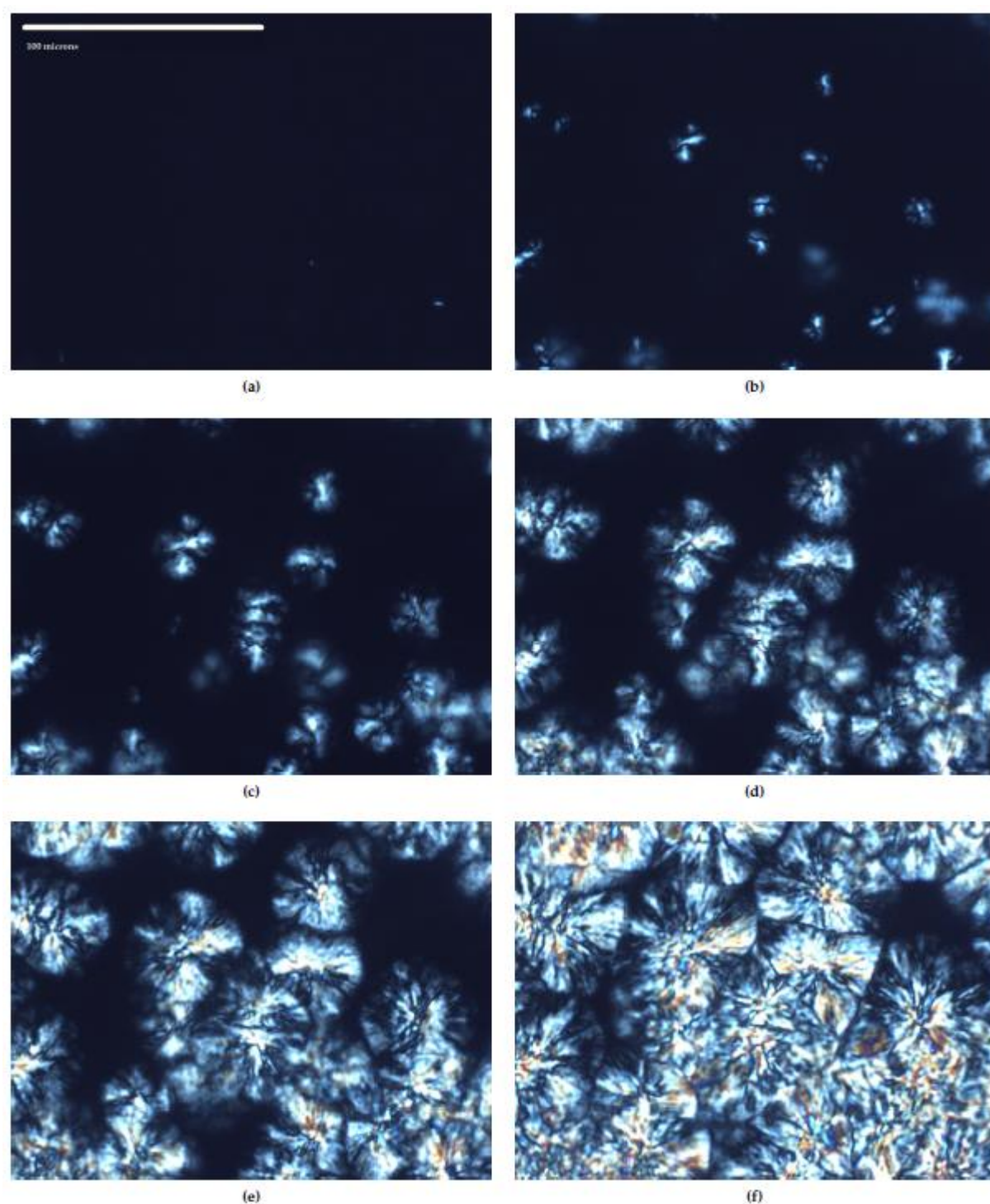


Figure A.3 : Images polarisées d'un échantillon du mélange compatibilisé à 5 % massique d'additifs après (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 9 et (f) 12 min à 140°C. Sur l'image (a) se trouve une échelle de 100  $\mu\text{m}$ .



## ANNEXE B – SPECTRE FTIR DES ÉCHANTILLONS AVANT ET APRÈS DÉGRADATION

Tableau B.1 : Intensités des pics avant et après que les matériaux se soient dégradés dans le rhéomètre pendant 2 à 4h, à 200 °C, une fréquence de 0.1 Hz et une déformation de 5 %. La première colonne de ce tableau correspond au matériau étudié, la deuxième au temps que celui-ci a passé dans le rhéomètre et les cinq autres colonnes correspondent aux cinq différents pics d'intérêt. La liaison correspondant aux pics en question est indiquée en gras dans la première ligne du tableau.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	t (h)	<b>O-H</b> 3500	<b>N-C=O</b> 3290	<b>C-H</b> 2917	<b>O-C=O</b> 1749	<b>N-C=O</b> 1643
PLA	0	0.007	-	0.022	0.219	-
	2	0.003	-	0.027	0.201	-
EAC	0	-	0.020	0.115	0.046	0.010
	4	-	0.013	0.107	0.038	0.069
PLA-EAC-15	0	0.007	0.008	0.034	0.229	0.0236
	4	0.004	0.003	0.042	0.262	0.0175
PLA-EAC- E/MA/GMA-15	0	0.006	0.006	0.036	0.301	0.021
	4	0.006	0.006	0.042	0.259	0.017
E/MA/GMA	0	0.003	-	0.185	0.161	-
	4	0.007	-	0.176	0.158	-
PLA- E/MA/GMA-15	0	0.003	-	0.042	0.241	-
	4	0.003	-	0.017	0.087	-

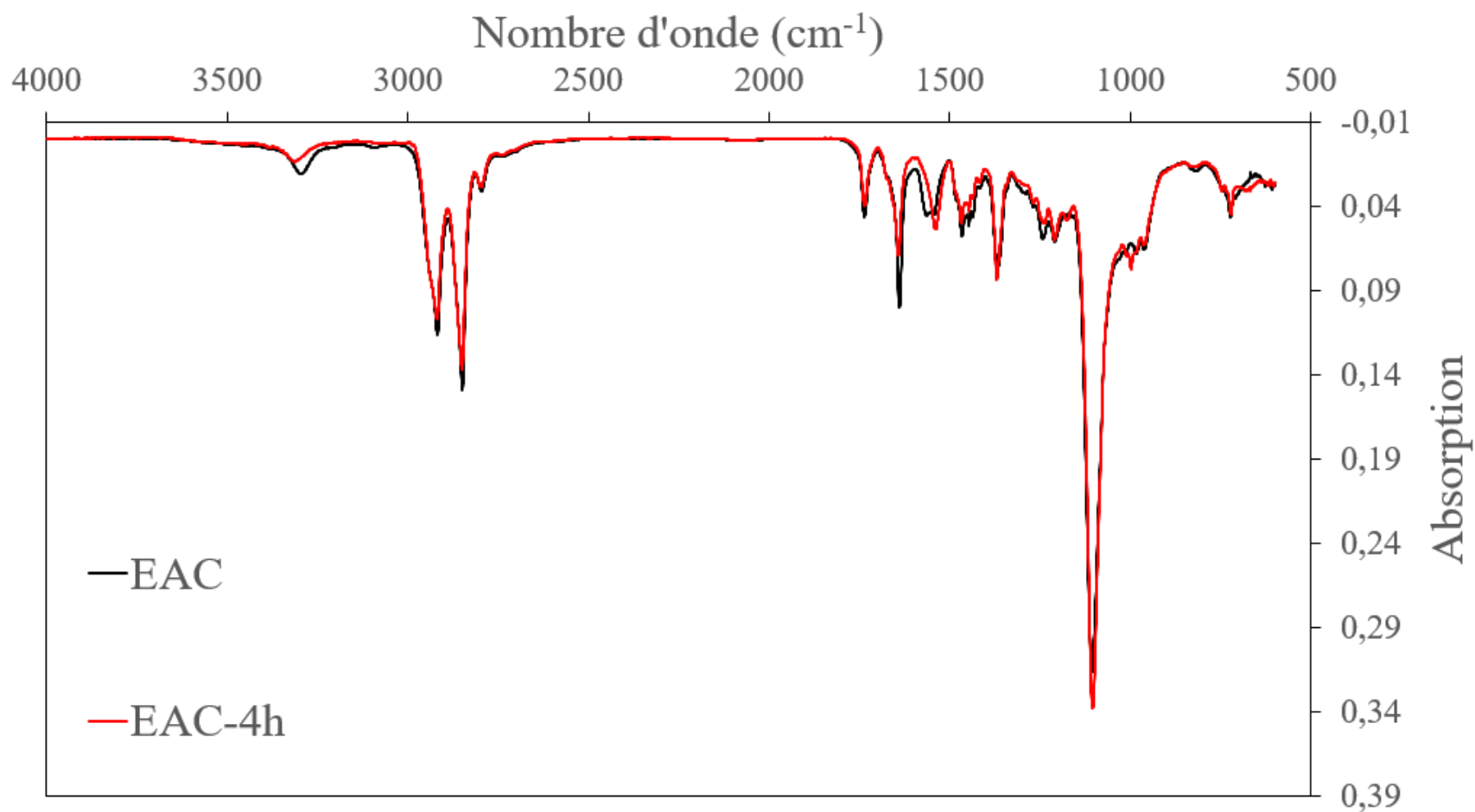


Figure B.1 : Scan FTIR du copolymère éther-amide pur avant et après avoir résidé pendant 4 h dans le rhéomètre à 200 °C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5 %.

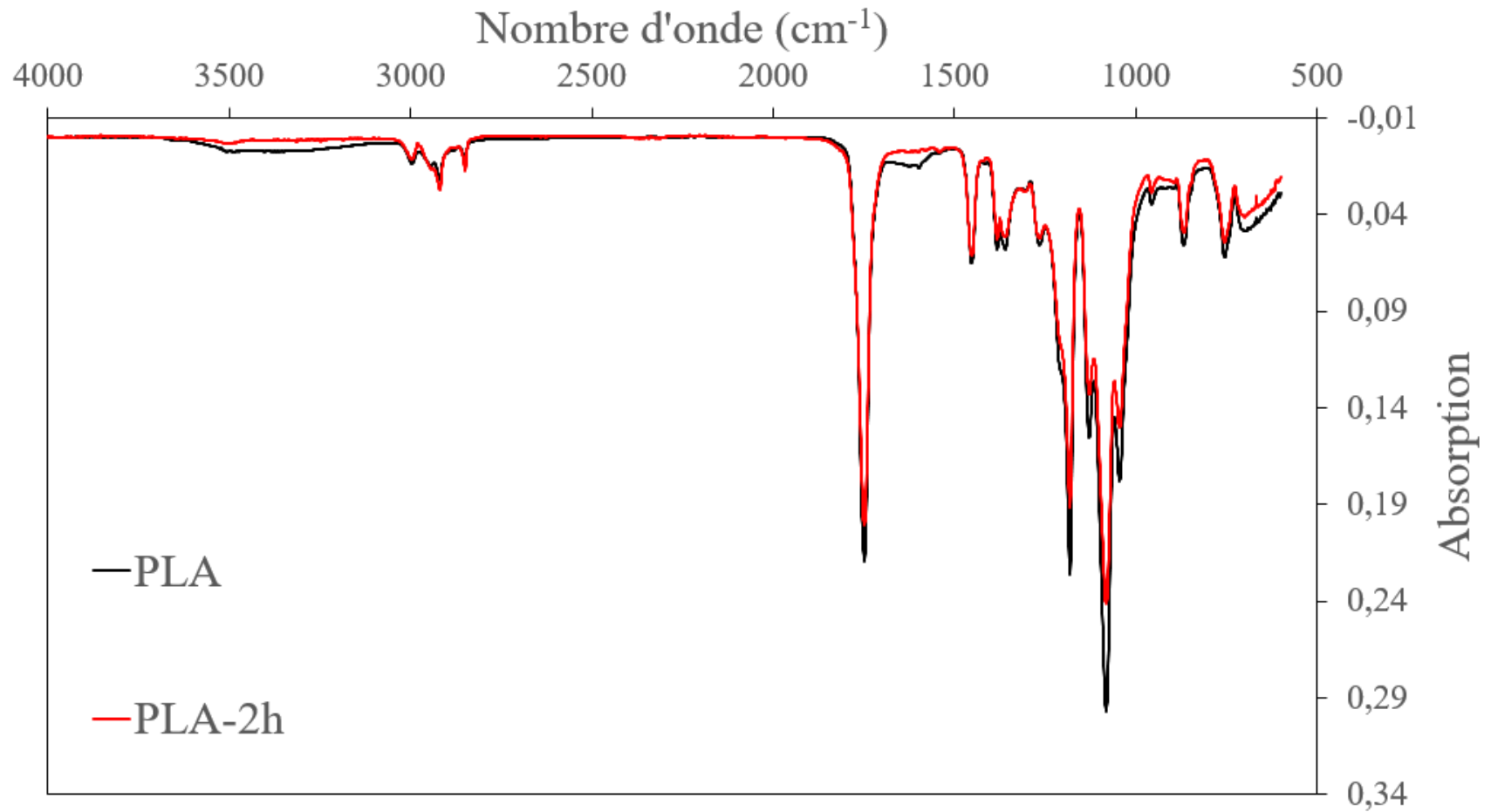


Figure B.2 : Scan FTIR du PLA pur avant et après avoir résidé pendant 2h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%.

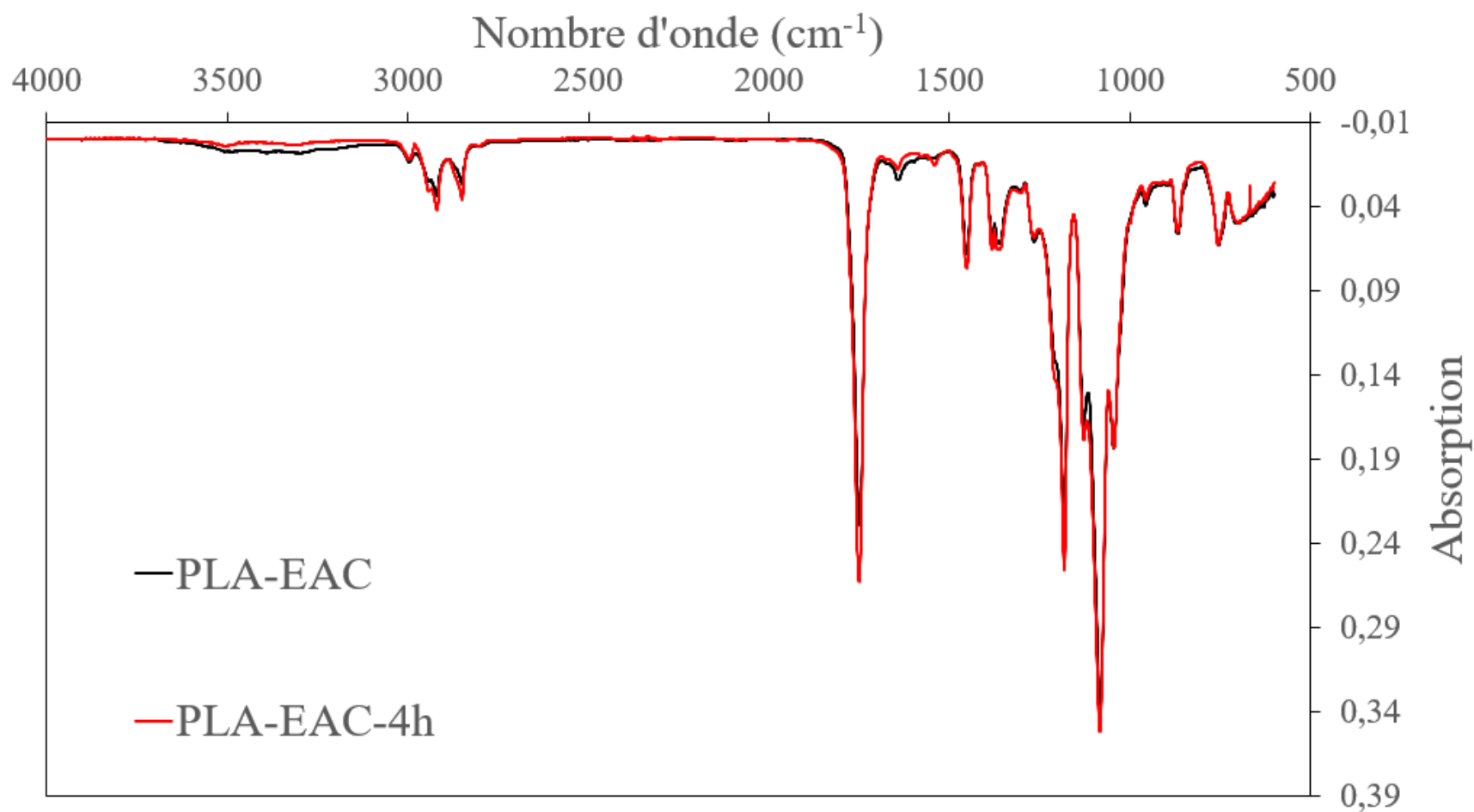


Figure B.3 : Scan FTIR du mélange non-compatibilisé à 15 % en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%.

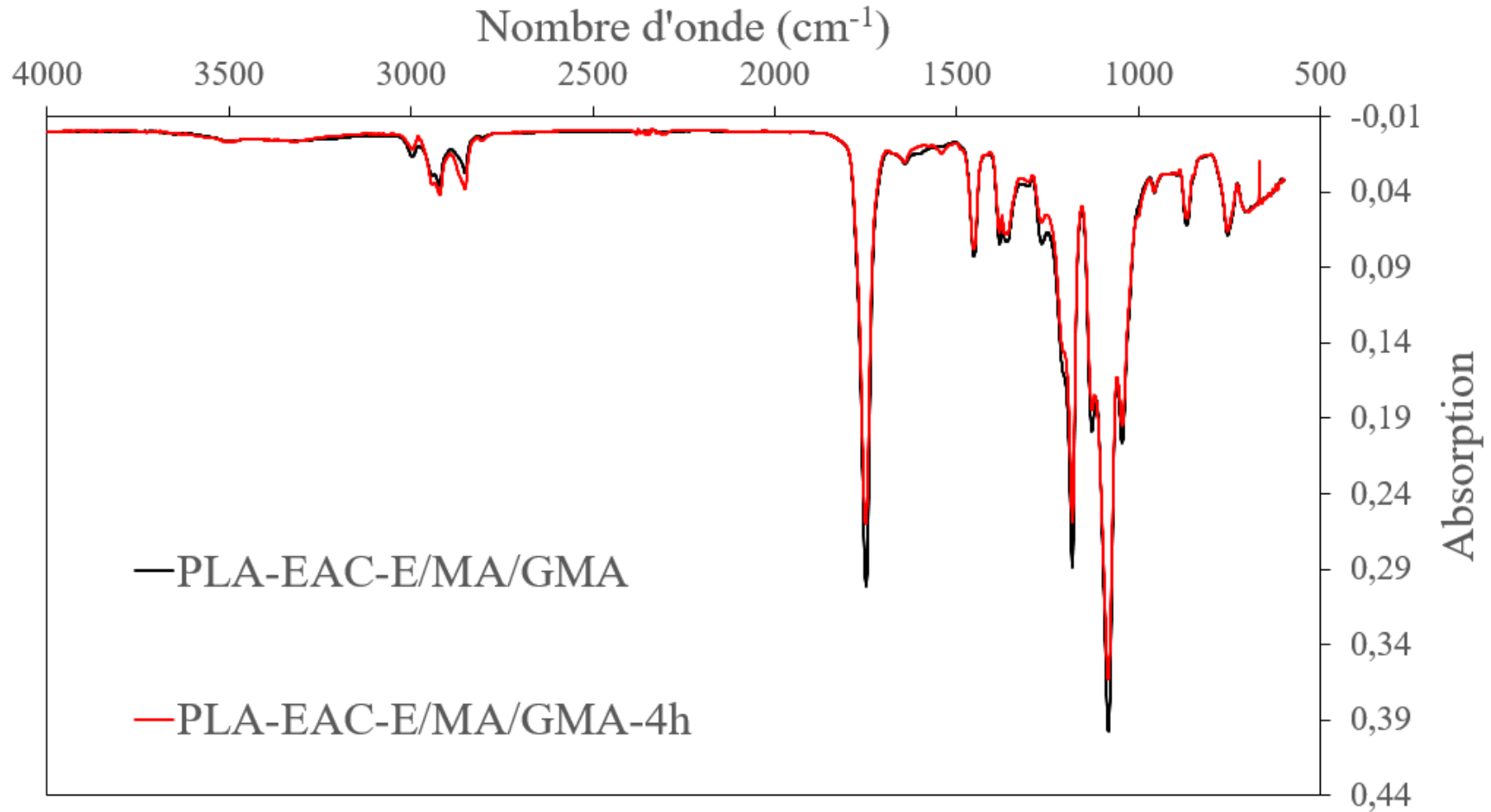


Figure B.4 : Scan FTIR du mélange compatibilisé à 15 % en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%.

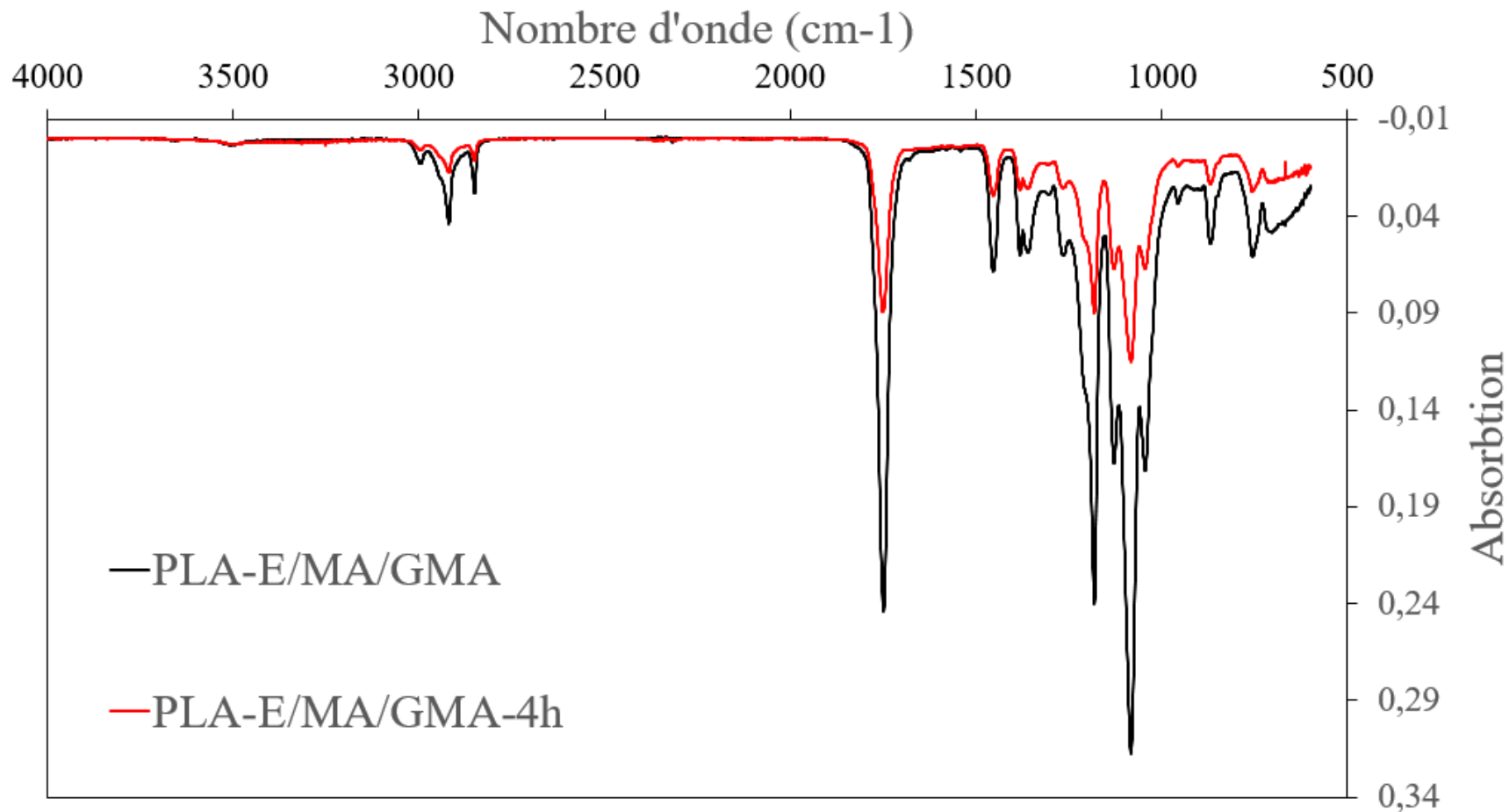


Figure B.5 : Scan FTIR du mélange PLA-compatible à 15% en masse avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%.

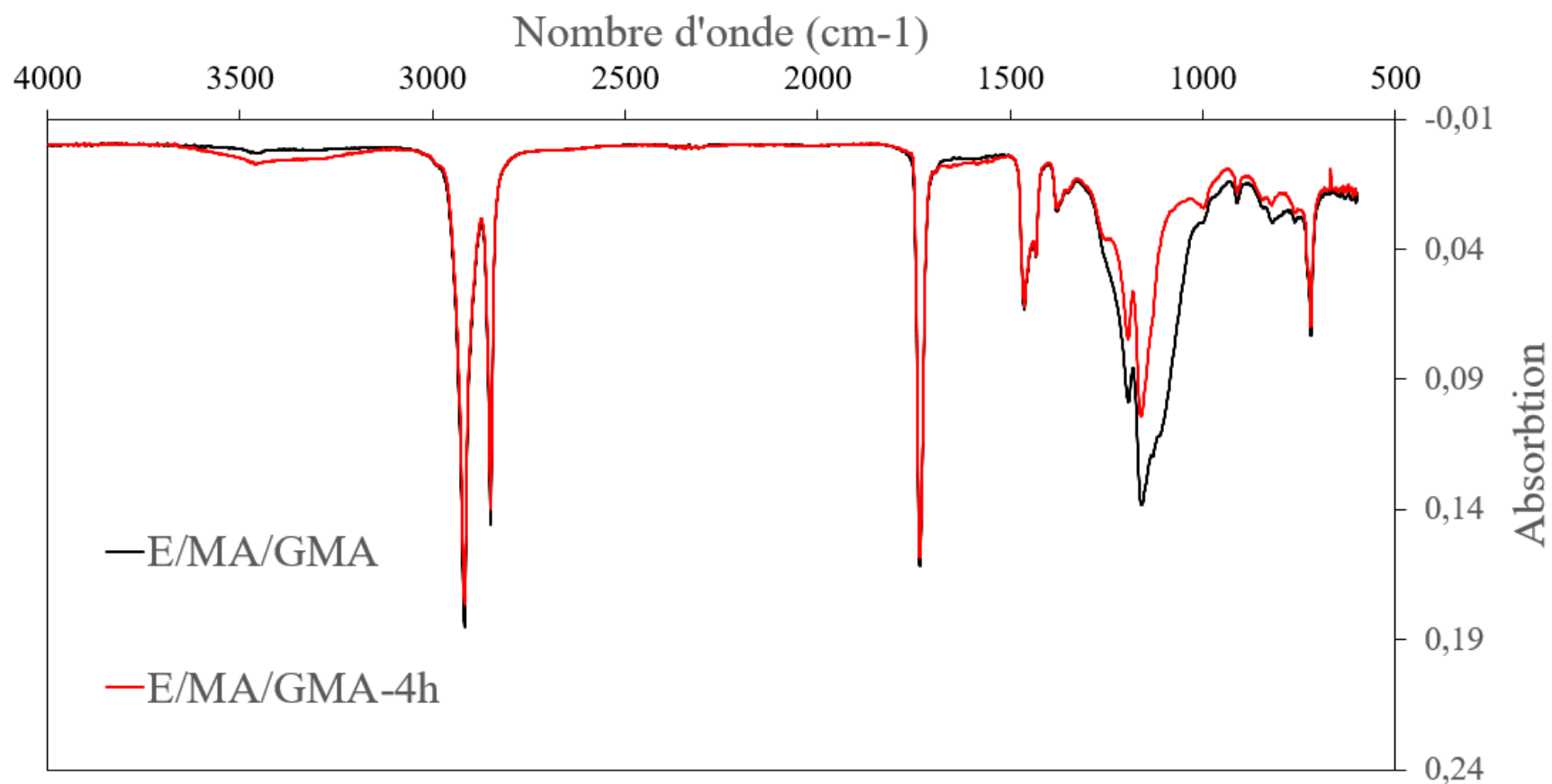


Figure B.6 : Scan FTIR du compatibilisant avant et après avoir résidé pendant 4h dans le rhéomètre à 200°C, une fréquence de 1Hz et une déformation de 5%.